

KONSTITUTION
VON QUECKSILBER(I)-VERBINDUNGEN
MIT STICKSTOFF- UND
SAUERSTOFF-DONATOREN

von
REINHARD BECK
aus
MARKTLEUTHEN

Diss. Erlangen



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546206_0049

KONSTITUTION
VON QUECKSILBER(I)-VERBINDUNGEN
MIT STICKSTOFF- UND
SAUERSTOFF-DONATOREN

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

REINHARD BECK
aus
MARKTLEUTHEN

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:	19.10.1984
Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. Brodersen
Erstberichterstatte:	Prof. Dr. Brodersen
Zweitberichterstatte:	Prof. Dr. Breitinger

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1982 bis September 1984 am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Brodersen durchgeführt.

Mein besonders herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Brodersen für die Anregung zur Bearbeitung des Themas, für seine wertvolle wissenschaftliche Unterstützung und stete Hilfsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. D. Breiting danke ich für die Korrektur der Arbeit und die Zweitberichterstattung.

Herrn Prof. Dr. H. P. Beck möchte ich besonders für die wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen danken.

Herrn Dr. G. Liehr danke ich für viele offene, teils philosophische Gespräche und für die gute Zusammenarbeit.

Frau I. Beck, Herrn M. Cygan, Herrn G. Schottner und Frau C. Strobel danke ich für die großzügige Unterstützung in jeder Beziehung.

Mein Dank gilt auch allen Angestellten und Mitarbeitern des Hauses für ihre Unterstützung.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1	Einleitung und Problemstellung 1
2	Literaturübersicht 3
2.1	Diquecksilber(I)-Sauerstoff-Verbindungen 4
2.2	Diquecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen 13
2.3	Diquecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen 19
2.4	Diquecksilber(I)-Selen-Verbindungen 19
2.5	Diquecksilber(I)-Verbindungen mit P-, As-, Sb-Liganden 20
2.6	Diquecksilber(I)-Halogenide 21
3	Allgemeiner Teil 22
3.1	Vergleichende Betrachtung der Bindungs- verhältnisse bisher veröffentlichter Kristallstrukturen 22
3.2	Bindungsmodell der Diquecksilber(I)- Verbindungen 30
3.3	Stabilität von Diquecksilber(I)-Ver- bindungen aus präparativer Sicht 33
3.4	Die umgesetzten Liganden 38
3.4.1	Aminobenzolsulfonsäuren 38
3.4.1.1	Kristallographische Charakterisierung der Aminobenzolsulfonsäuren 40
3.4.2	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-Diaza- bicyclo-(8.8.8)-hexacosan (Kryptofix ^R 222) 43
4	Arbeiten zum Thema, Ergebnisse 46
4.1	Aminobenzolsulfonate 46
4.1.1	Präparatives 46
4.1.2	Schwingungsspektrometrische Untersuchungen 50
4.1.2.1	Zu erwartende charakteristische Banden 50

	Seite
4.1.2.2	Vergleich der IR-Spektren von Edukten und Produkten 53
4.1.2.3	Diskussion der Ergebnisse 55
4.1.2.4	Taman-Spektren 56
4.1.3	Röntgenographische Untersuchungen 57
4.1.3.1	Vorbemerkungen 57
4.1.3.2	Untersuchungen an Einkristallen 57
4.1.3.2.1	Kristalldaten und Erstellung der Datensätze 58
4.1.3.2.2	Modellfindung und Strukturverfeinerung 61
4.1.3.2.3	Strukturbeschreibungen 64
4.1.3.2.3.1	Beschreibung der Struktur des $\text{Hg}_2(\text{ss})_2$ 64
4.1.3.2.3.2	Beschreibung der Struktur des $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 73
4.1.3.2.3.3	Beschreibung der Struktur des $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$ 80
4.1.3.3	Pulvermessungen an $\text{Hg}_2(\text{os})_2$ 86
4.2	Umsetzungen mit 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-Diazabicyclo-(8.8.8)-hexacosan (Kryptofix ^R ₂₂₂) 87
5	Diskussion der Ergebnisse 91
5.1	Diskussion einer Umwandlung von $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$ 91
5.2	Vergleichende Betrachtung aller untersuchten Strukturen 103
6	Experimenteller Teil 108
6.1	Angaben zur Präparation 108
6.1.1	Ausgangsverbindungen 108
6.1.2	Lösungen 108
6.2	Analytik 109
6.2.1	Geräteliste 110
6.2.2	Analysenergebnisse der dargestellten Verbindungen 110

		Seite
6.3	Schwingungsspektrometrische Messungen	111
6.4	Röntgenographische Messungen	111
6.5	Berechnungen	112
7	Zusammenfassung	114
8	Literaturverzeichnis	117

1 Einleitung und Problemstellung

Bis zur zweiten Hälfte unseres Jahrhunderts blieb die Frage nach der Existenz stabiler Quecksilber(I)-Additionsverbindungen mit donorfähigen Liganden unbeantwortet. Lediglich rein anorganische Quecksilber(I)-Salze schienen stabil zu sein. Erst 1967 wurden die ersten bekannten Kristallstrukturen ($\text{Hg(I)-o-phthalat}^{1,2}$, $\text{Hg}_2(\text{phenanthrolin})(\text{NO}_3)_2^{3}$) publiziert, obwohl seit 1958 spektrometrische Daten stabile Quecksilber(I)-Addukte aufzeigten⁴. Bis heute ist die Zahl bekannter Diquecksilber(I)-Verbindungen, die eindeutig durch Röntgenstrukturanalysen abgesichert sind, sehr klein, verglichen mit der Anzahl veröffentlichter Strukturen von Quecksilber(II)-Verbindungen^{5,6,7}. Diese Situation demonstriert die großen Schwierigkeiten, die bei der Präparation neuer Diquecksilber(I)-Verbindungen, speziell in einkristalliner Form, auftreten⁸. Dies ist insbesondere auf das sensible Reaktionsverhalten der Hg-Hg-Bindung zurückzuführen, das auch den gravierendsten Unterschied zur Reaktivität des Hg(II) -Kations darstellt.

Die Voraussetzung zur erfolgreichen Synthese neuer Verbindungen liegt daher in der exakten Abgrenzung der Akzeptorkapazität des Diquecksilber(I)-Kations gegenüber donorfähigen Reaktionspartnern unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Stabilität der Hg-Hg-Bindung. Hierzu sind mehr bindungsspezifische Daten aus Strukturanalysen entsprechen-

der stabiler Addukte nötig, um gesicherte Erkenntnisse über Bindungsmodelle zu erhalten. Die vorliegende Arbeit soll dazu einen Beitrag leisten.

Als Reaktionspartner wurden die isomeren Aminobenzolsulfonsäuren gewählt, da in diesen Verbindungen zwei verschiedene donorfähige Atome (N und O) vorliegen. Die Isomeren unterscheiden sich in geringem Maße hinsichtlich der Donizität, sowie in der geometrischen Anordnung der Donoratome zueinander. Die Produkte sollten folglich Rückschlüsse auf Änderungen im Bindungsverhalten des Diquecksilber(I)-Kations bei geringer Variation der Ligandeneigenschaften erlauben.

Im Verlauf der Arbeit zeigte sich, daß auf Grund der geometrischen Anordnung der N- und O-Atome der Makrobizyklus 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-(8.8.8)-hexacosan (Kryptofix^R222) eine sinnvolle Ergänzung der gewählten Liganden darstellen könnte. Auch im Hinblick auf die erstmalige Darstellung eines Diquecksilber(I)-Kryptats wurde daher Kryptofix^R222 in die Untersuchungen mit einbezogen.

2 Literaturübersicht

Quecksilber(I)-Verbindungen reagieren mit Lewis-Basen geringer Basizität unter Bildung stabiler Addukte, wenn es gelingt, durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen die unerwünschte Disproportionierung in metallisches Quecksilber und die entsprechende Quecksilber(II)-Additionsverbindung zu verhindern. Als Donorzentren fungieren hauptsächlich Heteroatome der 5. und 6. Hauptgruppe in organischen Verbindungen. Spektrometrisch nachgewiesen sind Komplexe mit N-, P-, As-, Sb-, O-, S-, Se-Liganden^{6,7}, während kristallographisch abgesicherte Strukturuntersuchungen nur von N-, O-, S-, Se-Addukten vorliegen^{6,7}. Strukturbestimmend ist fast in jedem Fall die lineare Baueinheit L-Hg-Hg-L unter Ausbildung kovalenter Bindungen bei zusätzlicher Stabilisierung des Hg-Hg-Systems durch koordinative Bindungen zu O-Atomen des Anions, des Liganden oder des eingebauten Kristallwassers.

Die folgende Übersicht beginnt mit einer ausführlichen Beschreibung von Diquecksilber(I)-Verbindungen mit O- und N-Donatoren (diskutiert werden Kontakte bis 300pm) und wird durch kurze Berichte über Verbindungen mit S-, Se-, P-, As- und Sb-Liganden sowie über Diquecksilber(I)-Halogenide ergänzt.

Dagegen werden Quecksilber-Verbindungen mit Quecksilber-Oxidationszahlen kleiner als +1 wie $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$ ⁹ oder

$\text{Hg}_{2.86}\text{AsF}_6^{10}$ und Additionsverbindungen wie
 $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\right]_3\text{N}-\text{Co}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Co}-\text{N}\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\right]_3^{11}$
 nicht berücksichtigt, da es sich um völlig andere Verbindungsklassen handelt.

2.1 Diquecksilber(I)-Sauerstoff-Verbindungen

Das am häufigsten zu beobachtende Grundelement bildet die nahezu lineare Baueinheit $\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}$ wie z. B. im Diaquokation $[\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2]^{2+}$, das in wässrigen Lösungen von Diquecksilber(I)-Salzen¹² ebenso wie in den kristallisierten Hydraten von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{13}$, $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{12}$ und $\text{Hg}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{14}$ vorliegt. In wässrigen perchlorsauren Lösungen konnte röntgenographisch ein von der Hg_2^{2+} -Konzentration unabhängiger Hg-Hg-Abstand von 252 pm und ein Hg-O-Abstand in der Größenordnung von 200 pm ermittelt werden¹². Die Festkörperdaten für die Hg-Hg-Abstände ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 250.8 pm; $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 250 pm; $\text{Hg}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 249.5 pm) und die Hg-O-Abstände ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 213 pm; $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 214 pm; $\text{Hg}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 219.8 pm) zeigen hierzu keine signifikanten Unterschiede. In allen genannten Verbindungen wird das Diaquokation koordinativ durch drei zusätzliche O- bzw. F-Atome stabilisiert. Ähnliche Gruppenstrukturen sind in den kristallinen Phasen von $\text{Hg}_2(\text{BrO}_3)_2^{15}$, $\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^{16}$ und $\text{Hg}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2^{17}$ zu erkennen. Die Hg-O-Abstände (216 pm; 214 pm; 214 pm) und die nahezu linearen

O-Hg-Hg-O-Gruppierungen ($\angle \text{HgHgO}$: 174° ; 167.1° ; 166.6°)

zeigen klar den analogen Aufbau zum Diaquokation, nur übernehmen hier die O-Atome der Anionen die Rolle der O-Atome der Wassermoleküle. Eine zusätzliche koordinative Stabilisierung der Gruppe durch zwei bzw. drei weitere O-Atome läßt sich ebenfalls beobachten.

In den Strukturen von $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ ¹⁸, Hg_2SO_4 ¹⁹ und Hg_2SeO_4 ¹⁹ findet man eine kettenförmige Verknüpfung der Hg_2 -Einheiten. Dies bewirkt gleichzeitig eine deutliche Abweichung von der Linearität im O-Hg-Hg-O-System ($\angle \text{HgHgO}$: $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ 153° , 157° , 146° ; Hg_2SO_4 164.9° ; Hg_2SeO_4 160°) und eine Vergrößerung der Hg-O-Abstände ($d_{\text{Hg-O}}$: $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ 216 pm, 222 pm, 223 pm; Hg_2SO_4 224 pm; Hg_2SeO_4 221 pm). Der Aufbau der Kette im $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ mit drei kristallographisch verschiedenen Hg-Atomen ergibt sich aus einer endständigen Verknüpfung einer Hg_2 -Hantel über zwei AsO_4^{3-} -Ionen mit vier weiteren Hg_2 -Einheiten, die ihrerseits paarweise über ein AsO_4^{3-} -Ion mit je einer Hg_2 -Einheit verbunden sind (Abb. 1).

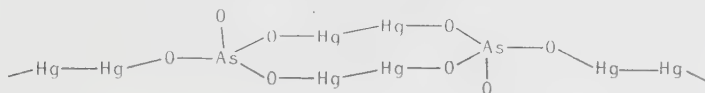


Abb.1 $\text{Hg}_3(\text{AsO}_4)_2$

Endständige Verknüpfung einer Hg_2 -Hantel mit zwei Hg_2 -Hanteln über SO_4^{2-} bzw. über SeO_4^{2-} führt im Hg_2SO_4 und im Hg_2SeO_4 zur unendlichen Kette (Abb. 2).

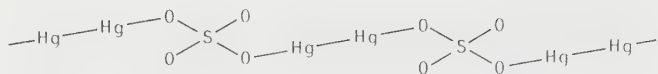


Abb. 2 Hg_2SO_4

Sowohl annähernd lineare als auch stark von der Linearität abweichende O-Hg-Hg-O-Elemente zeigen die Verbindungen $\text{Hg}_4(\text{PO}_4)(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}^{20}$ und $\text{Hg}_4(\text{OH})(\text{NO}_3)_3^{21,22,23}$ mit je vier kristallographisch unterschiedlichen Hg-Atomen (Tab. 1 und Tab. 2). Eine starke Winklung der Kette liegt im $\text{Hg}_4(\text{PO}_4)(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ vor, wobei durch die Verknüpfung der PO_4^{3-} -Tetraeder über drei O-Atome terminale Hg_2 -Hanteln mit einer abschließenden Hg-O-Bindung zu einem Wassermolekül entstehen. Die Nitrationen bilden nur koordinative Bindungen aus (Abb. 3).

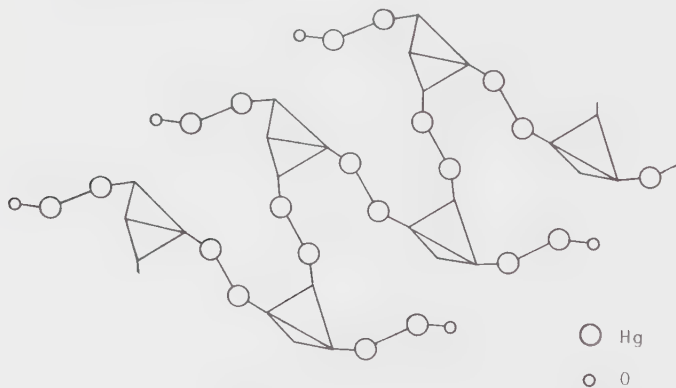


Abb. 3 $\text{Hg}_4(\text{PO}_4)(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ersetzt man schematisch die PO_4^{3-} -Einheiten durch OH^- -Einheiten ergibt sich annähernd die Struktur von $\text{Hg}_4(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$. Dabei übernimmt ein NO_3^- -Ion die Funktion des H_2O -Moleküls in $\text{Hg}_4(\text{PO}_4)(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Selbstverständlich treten bei allen Kettenstrukturen zusätzlich koordinative Verknüpfungen über weitere O-Atome der Anionen auf.

Keine Abweichungen vom bisher diskutierten Bindungsverhalten lassen die beiden Addukte mit organischen O-Donatoren: $\text{Hg}_2(\text{o-phthalat})^1$ und $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Dioxan}^{24}$ erkennen. Das o-Phthalat-Anion wirkt zweizähnig wie das SO_4^{2-} -Anion und erzeugt denselben strukturellen Aufbau wie im Hg_2SO_4 . In der Dioxan-Additionsverbindung findet sich die charakteristische Gruppenstruktur von nahezu linearen $\text{O}_2\text{NO-Hg-Hg-ONO}_2$ -Einheiten. Unerwarteterweise fungieren Dioxan-Moleküle nur als koordinativ gebundene Brücken.

Eine verbrückte Gruppenstruktur stellt sich in der Verbindung $\text{Hg}_2(\text{py-oxid})_4(\text{ClO}_4)_2^{25}$ dar. Drei der vier Pyridinoxid-Moleküle verbrücken zwei benachbarte Hg_2 -Einheiten über relativ lange Hg-O-Bindungen von 234 - 255 pm, während das vierte Pyridinoxid-Molekül eine Bindung mit 219 pm zu einem Hg-Atom eingeht (Abb. 4).

Im Typ einer Gruppenstruktur kristallisiert das Addukt $\text{Hg}_2(\text{OPPh}_3)_6(\text{ClO}_4)_2^{26}$, aber im Unterschied zu den rein anorganischen Verbindungen existiert keine lineare Baueinheit, sondern eine stark verzerrte tetraedrische Koordination des Hg mit Hg-O-Bindungslängen von 229 - 243 pm

mit Hq-O-Kontakten von 214 pm und 219 pm bei HqHqO-Bindungswinkeln von $173,9^\circ$ und $164,0^\circ$. Die Ringe ihrerseits sind über die O-Atome durch Hg(II)-Kationen verknüpft, während die ReO_4^- -Tetraeder isoliert vorliegen und koordinative O-Hq-Bindungen bilden (Abb. 5).

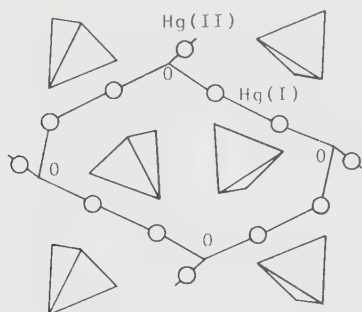


Abb. 5 $\text{Hg}_5\text{Re}_2\text{O}_{10}$

Tabelle 1
 $\text{Hg} \begin{array}{c} \nearrow \text{O}_2 \\ \text{---} \text{Hg} \text{---} \text{O}_1 \\ \searrow \text{O}_3 \end{array}$ - Bindungstypen

Abstände d in pm; Winkel χ in Grad

Verbindung	Symb.	lit.	d _{Hg-01}	χ _{HgHg01}	d _{Hg-02}	χ _{HgHg02}	d _{Hg-03}	χ _{HgHg03}	d _{Hg-Hg}
(Hg ₂) ₃ (AsO ₄) ₂	A	18	216 222 223	153 157 146	242 246 248	112 114 124	271 247 268	117 105 105	253.5 253.5
Hg ₂ (BrO ₃) ₂	B	15	216	174	266	109	269	122	250.7
[Hg(OPh ₃) ₃] ₂ (ClO ₄) ₂	C	26	229	133.5	231	140.0	243	116	252.2
Hg ₂ (o-phthalat)	D	1	208 216	175 171	295 265	104 130	299 265	114 108	251.9
Hg ₄ P ₄ O ₄ N ₃ ·H ₂ O	E	20	213	168.1	276	105.6	285	106.6	253.2

<u>Tabelle 2</u> $\text{Hg} \begin{array}{c} \nearrow \text{O}_4 \\ \text{O}_2 \\ \nwarrow \text{O}_1 \\ \searrow \text{O}_3 \end{array} - \text{Bindungstypen}$								
Abstände d in pm; Winkel $\angle$ in Grad								
Verbindung	Symb.	Lit.	d _{Hg-01} $\angle \text{HgHgO1}$	d _{Hg-02} $\angle \text{HgHgO2}$	d _{Hg-03} $\angle \text{HgHgO3}$	d _{Hg-04} $\angle \text{HgHgO4}$	d _{Hg-Hg}	
Hg ₂ (H ₂ P ₄) ₂	F	16	214 167.1	251 119.6	281 101.5	292 98.3	249.9	
Hg ₂ (SO ₄)	G	19	224 164.9	249 125.7	272 103.2	293 103.1	250.0	
Hg ₂ (SeO ₄)	H	19	221 160	250 131	271 101	290 99	251	
Hg ₄ P ₄ O ₄ NO ₃ ·H ₂ O	E	20	211 164.9	250 116.1	269 107.0	270 92.0	250.8	
			213 167.4	259 116.2	277 110.5	294 96.1		
			221 147.9	245 123.5	272 96.7	273 118.0	253.2	
Hg ₂ (CF ₃ COO) ₂	I	17	214 166.6	264 98.9	281 124.0	288 117.4	250.5	
Hg ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	J	13	213 167.5	268 107.9	275 117.8	281 101.2	250.8	

Tabelle 2 (Fortsetzung) Abstände d in pm; Winkel $\angle$ in Grad							
Verbindung	Symb.	lit.	d _{Hg-01} $\angle$ HgHg01	d _{Hg-02} $\angle$ HgHg02	d _{Hg-03} $\angle$ HgHg03	d _{Hg-04} $\angle$ HgHg03	d _{Hg-Hg}
Hg ₄ (OH)(NO ₃) ₃	K	21	214 166.9	262 112.3	296 96.4	298 120.3	250.5
			225 153.3	249 124.7	273 111.7	297 105.1	251
			221 170.8	284 109.3	289 94.3	291 134.6	249.9
			232 142.6	236 140.5	(296 107.7)	(296 124.6)	
Hg ₂ (NO ₃) ₂ ·Diox	L	24	211 171	262 111	273 102	288 -	250
Hg ₅ Re ₂ O ₁₀ nur Hg(I)-Daten	M	30	214 173.9	266 95	266 95	298 95	254.6
			219 164.0	255 108.8	267 113.8	280 89.2	
Hg(py-ox) ₂ (ClO ₄) ₂	N	25	219 159.9	253 111.8	255 111.7	296 91.0	252.2
			234 149.2	243 105.9	256 131.2	277 103.8	
Hg ₂ (phen)(NO ₃) ₂	O	3	222 171	275 105	281 126	284 119 (295 110)	251.6

2.2 Diquecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen

Diese Verbindungen lassen sich prinzipiell gliedern in Addukte mit dreibindigem Stickstoff und Addukte mit vierbindigem, formal positiv geladenem Stickstoff. Die erstgenannte Substanzklasse erhält man durch Umsetzung NH-acider Liganden wie z. B. Diacetylhydrazin³¹, dessen Halogenoderivate³² oder Dicyanamid^{33,34} mit Quecksilber(I)-Salzen. Vermutungen über Gruppen-, Ketten- und Blattstrukturen auf Grund spektrometrischer Daten konnten röntgenographisch bisher noch nicht bestätigt werden, da von dieser Substanzklasse keinerlei Röntgenstrukturanalysen vorliegen. Die zu führende Diskussion muß daher auf den Verbindungstyp mit vierbindigem Stickstoff beschränkt bleiben.

Die strukturell untersuchten Addukte resultieren ausnahmslos aus Umsetzungen schwach basischer organischer Stickstoffheterozyklen (mit pK-Werten von 0.65 - 5.59) mit Quecksilber(I)-Salzen. Dabei liefern substituierte Pyridine die meisten charakterisierten Verbindungen. Das Paradebeispiel einer Gruppenstruktur mit exakt linearer N-Hg-Hg-N-Einheit ($\angle \text{HgHgN}$: 180.0° ; $d_{\text{Hg-N}}$: 215 pm) und zusätzlicher Koordination durch O-Donoratome des Anions findet man im $\text{Hg}_2(\text{acridin})_2(\text{ClO}_4)_2$ ³⁵ (Abb. 6). Die strenge Linearität wird erzwungen durch die hohe Symmetrie und den ausgeprägten sterischen Effekt des Acridins. Ähnliche Gruppenstrukturen mit leichten Abweichungen von der Linearität bilden die kristallinen Phasen von $\text{Hg}_2(3\text{-Cl-py})_2(\text{ClO}_4)_2$ ³⁶,

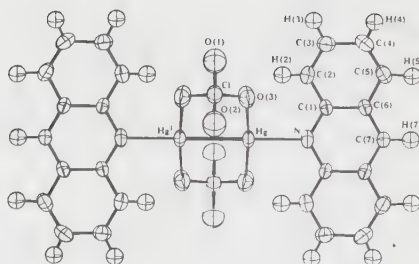


Abb. 6 $\text{Hg}_2(\text{acridin})_2(\text{ClO}_4)_2$

$\text{Hg}_2(3\text{-O}_3\text{S-py})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ³⁷, $\text{Hg}_2(4\text{-NC-py})_2(\text{ClO}_4)_2$ ³⁸, $\text{Hg}_2(3\text{-H}_2\text{N-py})_2(\text{ClO}_4)_2$ ³⁹, $\text{Hg}_2(\text{chinolin})_2(\text{NO}_3)_2$ ⁴⁰ und $\text{Hg}_2(1.8\text{-naphthyridin})_2(\text{ClO}_4)_2$ ⁴¹ (siehe auch Tab. 3). Dies wird auf Grund der Stöchiometrie Hg_2L_2 bzw. $\text{Hg}_2\text{L}_2^{2+}$ auch erwartet. In der Cyanopyridinverbindung bildet der Pyridinstickstoff die kovalente Bindung, der Stickstoff der CN-Gruppe wirkt zusätzlich koordinierend.

Das von 1:2 abweichende Hg_2 :Ligand-Verhältnis bei den Additionsverbindungen $\text{Hg}_2(4\text{-benzyl-py})_4(\text{ClO}_4)_2$ ⁴² und $\text{Hg}_2(\text{phen})(\text{NO}_3)_2$ ³ läßt einen anderen strukturellen Aufbau vorhersehen. Tatsächlich erkennt man im Benzylpyridin-Derivat eine starke Abweichung von der Linearität ($\angle \text{HgHgN}$: 153.9° ; $d_{\text{Hg-N}}$: 222.7 pm) bei gleichzeitiger koordinativer Bindungsbildung zu einem zweiten Benzylpyridin-Molekül ($\angle \text{HgHgN}$: 118.4° ; $d_{\text{Hg-N}}$: 247.6 pm); die Bindungsparameter der Hg_2 -Hantel entsprechen ungefähr denen der bereits diskutierten Verbindung $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ (Abb. 7).

Die absolute Ausnahme der Hg-N-Verbindungen stellt hingegen $\text{Hg}_2(\text{phen})(\text{NO}_3)_2$ dar³: Ein Hg-Atom der Hg_2 -Einheit zeigt zwei Hg-N-Bindungen zu einem Phenantrolin-Molekül ($d_{\text{Hg-N}}: 230 \text{ pm}, 248 \text{ pm}$; $\angle \text{HgHgN}: 131.7^\circ, 136.7^\circ$); das zweite Hg-Atom läßt typisches

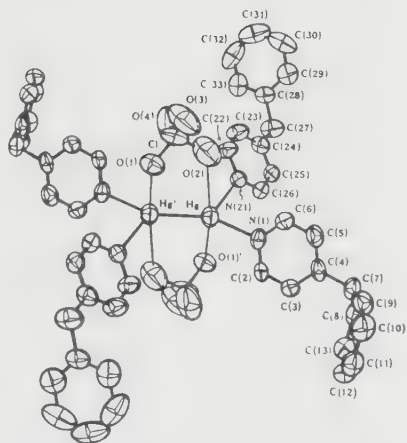


Abb. 7 $\text{Hg}_2(4\text{-benzyl-py})_4(\text{ClO}_4)_2$

Hg-O-Bindungsverhalten zu Nitrat-O-Atomen (Abb. 8) wie etwa im $\text{Hg}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2$ erkennen. Die Packung läßt sich durch diskrete $\text{Hg}_2(\text{phen})^{2+}$ -Ionen beschreiben, die durch NO_3^- -Schichten getrennt sind. $\text{Hg}_2(\text{phen})(\text{NO}_3)_2$ ist somit gleichzeitig zu den Hg-O- und Hg-N-Additionsverbindungen zu rechnen. Eine typische Kettenstruktur liefert -den Erwartungen entsprechend- die Verbindung

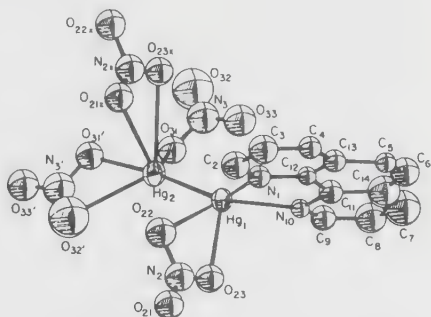


Abb. 8 $\text{Hg}_2(\text{phen})(\text{NO}_3)_2$

$\text{Hg}_2(1,4\text{-diazin})(\text{NO}_3)_2$ ^{43,44,45} (Abb. 9).

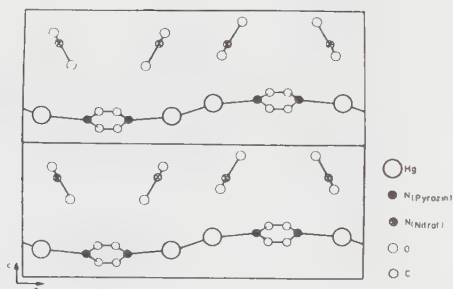


Abb. 9 $\text{Hg}_2(1,4\text{-diazin})(\text{NO}_3)_2$

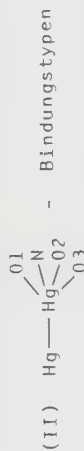
Trotz vieler weiterer stabiler, spektrometrisch charakterisierter Verbindungen ⁴⁵⁻⁴⁹ liegen keine weiteren Kristallstrukturanalysen vor.

Vergleicht man Hg-O - und Hg-N -Verbindungen, so sind keine signifikanten Unterschiede im Bindungsverhalten der Hg_2 -Einheit erkennbar. Man findet weitgehend analoge Bindungen; stehen für die kovalente Bindung N- und O-Donor zur Verfügung, wird in jedem Fall der N-Donor bevorzugt.

Tabelle 3 Abstände d in pm; Winkel $\angle$ in Grad



Verbindung	Symb.	Lit.	$d_{\text{Hg-N}}$ $\angle \text{HgHgN}$	$d_{\text{Hg-01}}$ $\angle \text{HgHg01}$	$d_{\text{Hg-02}}$ $\angle \text{HgHg02}$	$d_{\text{Hg-Hg}}$	pK _a
$\text{Hg}_2(3\text{-Cl-py})_2(\text{ClO}_4)_2$	P	36	221 167.4	277 109.0	293 100.7	248.7	2.81 ⁵⁰
$\text{Hg}_2(\text{acridin})_2(\text{ClO}_4)_2$	Q	35	215 180.0	296 88.3	296 88.3	251.8	5.58 ⁵⁰
$\text{Hg}_2(3\text{-SO}_3\text{-py})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	R	37	220.3 165.6	262.0 108.4	268.0 103.4	249.4	3.22 ⁵¹



Verbindung	Symb.	Lit.	$d_{\text{Hg-N}}$ $\angle \text{HgHgN}$	$d_{\text{Hg-01}}$ $\angle \text{HgHg01}$	$d_{\text{Hg-02}}$ $\angle \text{HgHg02}$	$d_{\text{Hg-03}}$ $\angle \text{HgHg03}$	$d_{\text{Hg-Hg}}$	pK _a
$\text{Hg}_2(\text{chin})_2(\text{NO}_3)_2$	S	40	217.8 164.4	278.6 103.8	280.2 104.1	281.8 97.9	255.1	4.89 ⁵¹

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Abstände d in pm; Winkel $\angle$ in Grad



Verbindung	$\text{Hg}_2(\text{phen})(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}_2(4\text{-CH-py})_2(\text{ClO}_4)_2$	$\text{Hg}_2(4\text{-benzyl-py})_4(\text{ClO}_4)_2$
Symbol	0	I	U
Literatur	3	38	42
d _{Hg-N1}	230	216	222.7
$\angle$ _{HgHgN1}	131.7	176.0	153.9
d _{Hg-N2}	248	294	247.6
$\angle$ _{HgHgN2}	136.7	99	118.4
d _{Hg-O1}	259	286	289.9
$\angle$ _{HgHgO1}	115.6	100	88.3
d _{Hg-O2}	291	289	302.6
$\angle$ _{HgHgO2}	93.0	94	84.9
d _{Hg-Hg}	251.6	249.8	250.8
pK _a	5.07 ⁵⁰	1.56 ⁵⁰	5.59 ⁵²

2.3 Diquecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen

Lange Zeit war nur ein Reaktionstyp von S-Donatoren mit Hg(I)-Salzen bekannt: die Disproportionierung.

Erst 1975 fand RÖLZ^{53,54} geeignete Schwefelverbindungen, die nicht zur Disproportionierung führen. Er setzte organische S-Heterozyklen, wie Dithiane und Trithiane und mehrzählige S-Liganden mit Neopentangerüst⁵⁵ mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ um. Am Beispiel des 1,3-Dithian-diquecksilber(I)-dinitrats zeigte die Röntgenstrukturanalyse den erwarteten kettenartigen Aufbau mit einem Hg-S-Abstand von 249 pm und einem HgHgS-Winkel von 174.05° . Weitere Synthesen von Komplexen mit S-Bizyklen⁵⁶ und Ph_3PS oder $(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\text{PS}$ ^{57,58} sind in der Literatur beschrieben.

2.4 Diquecksilber(I)-Selen-Verbindungen

Das Tetrakis(diphenylseleno)-diquecksilber(I)bis(chlorat-(VII)) kristallisiert in zwei Modifikationen, deren Strukturen sehr ähnlich sind^{59,60}. Sie enthalten $\text{Hg}_2(\text{SePh}_2)_4^{2+}$ -Gruppen mit den Hg- und Se-Atomen in einer Ebene. Die Hg-Se-Abstände liegen im Bereich von 265 - 292 pm. Zusätzliche O-Koordination der ClO_4^- -Einheiten mit 262 - 271 pm ergibt das analoge Bindungsbild zu den Hg-O- und Hg-N-Addukten (Tab. 4).

Tabelle 4 Abstände d in pm; Winkel $\angle$ in Grad		
$\text{Hg} \text{---} \text{Hg} \begin{array}{l} \swarrow \text{O1} \\ \text{---} \text{Se1} \\ \searrow \text{Se2} \end{array} \quad \text{--- Bindungstypen}$		
	$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	
	gelbe Mod.	rote Mod.
Symbol	V	W
Literatur	59	60
$d_{\text{Hg-Se1}}$	270.1	265.3
$\angle_{\text{HgHgSe1}}$	141.1	152.0
$d_{\text{Hg-Se2}}$	280.2	291.6
$\angle_{\text{HgHgSe2}}$	116.4	104.4
$d_{\text{Hg-O1}}$	270.5	262.6
$\angle_{\text{HgHgO1}}$	103.3	109.6
d_{HgHg}	255.8	255.3

2.5 Diquecksilber(I)-Verbindungen mit P-, As-, Sb-Liganden

Nur in flüssigem SO_2 als Lösungsmittel konnten Kationen wie

$[\text{Hg}_2\text{PF}_3]^{2+}$, $[\text{Hg}_2(\text{F}_3\text{C})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{2+}$ oder Addukte wie

$\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2 \cdot \text{PF}_3$, $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2 \cdot \text{As}(\text{CF}_3)_3$ und $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2 \cdot \text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ aus Raman- und ^{19}F -NMR-Daten vermutet werden^{57,58}.

2.6 Diquecksilber(I)-Halogenide

Einkristallstrukturanalysen zeigen für Hg_2F_2 , Hg_2Cl_2 und Hg_2Br_2 ähnlichen strukturellen Aufbau mit linearen X-Hg-Hg-X-Baueinheiten (X= F, Cl, Br) und vier weiter entfernten Nachbarn in äquatorialer Position für jedes Hg-Atom der Hg_2 -Hantel^{61,62}. Eine früher angenommene Korrelation zwischen Hg-Hg-Abstand und Elektronegativität des Halogens konnte durch Neubestimmung der Atomparameter widerlegt werden.

I 4/m m m		Hg_2F_2	Hg_2Cl_2	Hg_2Br_2
$d_{\text{Hg-Hg}}$	pm	250.7(1)	252.6(6)	249(1)
$2d_{\text{Hg-X}}$	pm	214(2)	243(4)	271(2)
$4d_{\text{Hg-X}}$	pm	271.5(5)	320.9(6)	332(1)

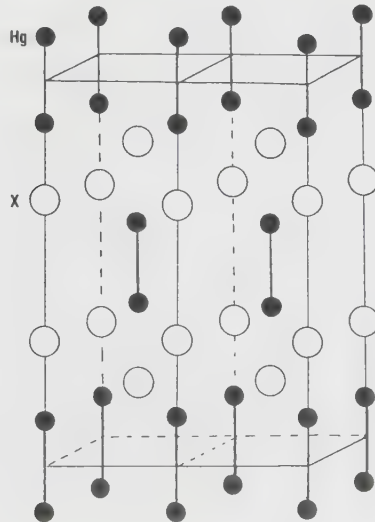


Abb. 10 Struktur der
 Hg(I) -Halogenide

3 Allgemeiner Teil

3.1 Vergleichende Betrachtung der Bindungsverhältnisse bisher veröffentlichter Kristallstrukturen

Generell sind zwei grundlegende Bindungstypen der Hg_2 -Einheit zu erkennen:

Typ A - Ausbildung einer linearen X-Hg-Hg-X-Einheit mit kovalenten Bindungen im Bereich 215 - 223 pm für Hg-N bzw. 208 - 225 pm für Hg-O. Dies entspricht im Wesentlichen der Summe der kovalenten Radien (Hg: 130 - 148 pm⁵; N: 70 pm⁶³; O: 66 pm⁶³) Hg-N: 200 - 218 pm, Hg-O: 196 - 214 pm und wird von GRDENIC mit charakteristischer Koordination⁵ bezeichnet. In allen Kristallstrukturen ist deutlich eine zusätzliche Ausbildung von zwei bzw. drei Kontakten zu O-Atomen im Bereich von 242 - 300 pm zu erkennen, die auf Grund der van-der-Waals-Radien in die Gruppe der koordinativen Bindungen einzuordnen sind. Aus den Richtwerten der van-der-Waals-Radien (Hg: 150 pm, abgeleitet vom kleinsten Abstand im kristallinen, metallischen Hg⁵; N: 150 pm⁶³; O: 140 pm⁶³) ergeben sich van-der-Waals-Kontakte bis 300 pm für Hg-N und bis 290 pm für Hg-O. Diese zusätzlich koordinierte X-Hg-Hg-X-Einheit bezeichnet GRDENIC als effektiv koordiniert - die charakteristische Koordination ist darin eingeschlossen. Kontakte größer als 300 pm sollten in Anbetracht der aufgeführten Werte nicht berücksichtigt werden.

Die kovalente Bindung ergibt sich formal aus einer sp-Hy-

bridisierung der Hg-Atome. Zur Ausbildung der koordinativen Bindungen werden nichthybridisierte p- bzw. evtl. d-Orbitale betätigt. Der Bindungstyp A ist bei den meisten Di-quecksilber(I)-Verbindungen deutlich vorherrschend.

Typ B - Starke Abweichung von der Hg-Hg-X-Linearität unter Bildung einer zweiten äquivalenten Hg-X-Bindung. Diese Anordnung der Bindungen entspricht einer charakteristischen trigonalen Koordination bei effektiver Koordination durch zusätzlich ein bzw. zwei O-Atome. Formal läßt sich hier eine sp^2 -Hybridisierung ableiten bei gleichzeitiger Betätigung nichthybridisierter p- bzw. d-Orbitale zur Ausbildung der koordinativen Bindungen und damit Vervollständigung der effektiven Koordination. Dieser Typ B ist bei den untersuchten Kristallstrukturen wesentlich seltener zu beobachten als Typ A. Der HgHgX-Bindungswinkel ist beim Typ B stets größer als 130° . Ausgeprägte Beispiele für Typ B findet man in folgenden Verbindungen:

$Hg(OPPh_3)_3 \cdot 2(ClO_4)_2$ (d_{Hg-O} : 229 pm, 231 pm; $\angle HgHgO$: 133.5° , 140.0°)

$Hg_4(OH)(NO_3)_3$ (d_{Hg-O} : 232 pm, 236 pm; $\angle HgHgO$: 142.6° , 140.5°)

$Hg_2(phen)(NO_3)_2$ (d_{Hg-N} : 230 pm, 248 pm; $\angle HgHgN$: 131.7° , 136.7°).

Ein reiner sp - bzw. sp^2 -Typ ohne zusätzliche Ausbildung koordinativer Bindungen ist in keiner bekannten Struktur aufzufinden. Die zusätzliche Koordination durch O-Atome ist

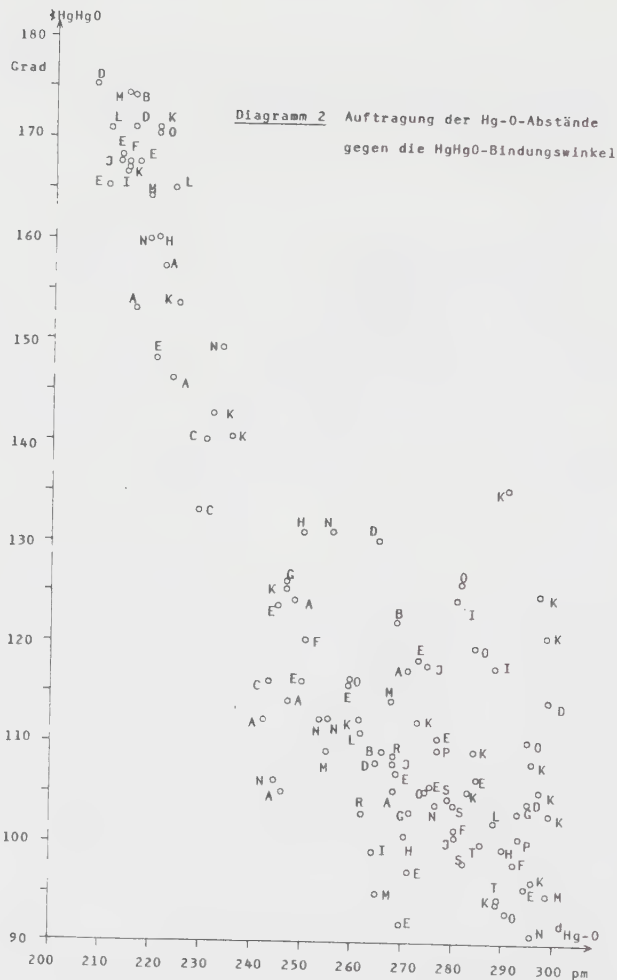
offensichtlich zur Stabilisierung der Hg_2 -Einheit unbedingt notwendig.

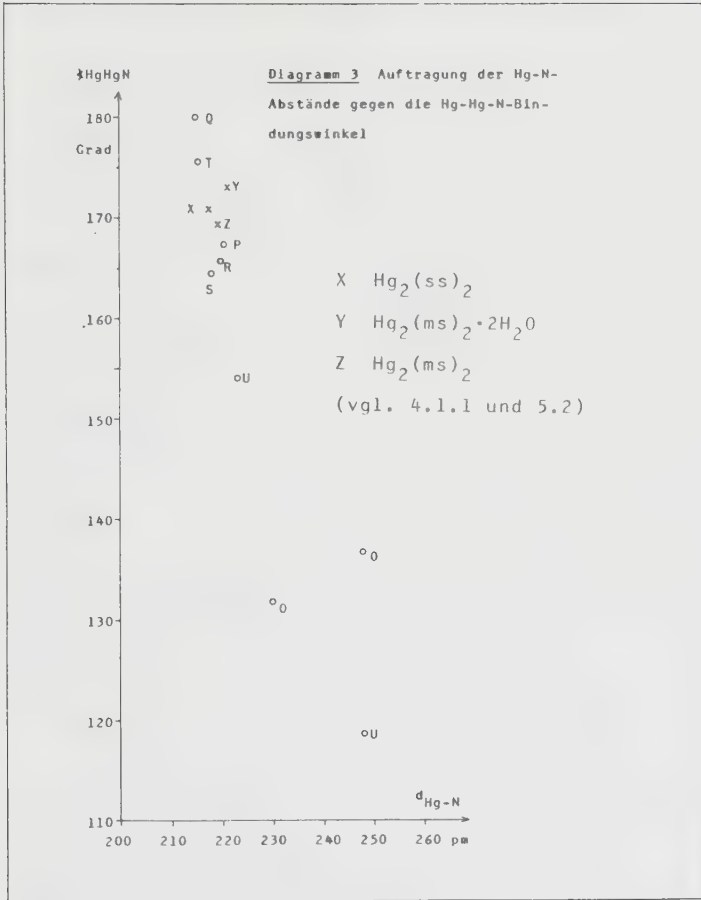
Zusammenfassend läßt sich also feststellen, daß die Hg_2 -Einheit eine charakteristische Koordination zum linearen X-Hg-Hg-X -Element gegenüber der trigonalen Anordnung bevorzugt. Gleichzeitig existieren zur Stabilisierung koordinative Bindungen zu zwei bzw. drei weiteren O-Atomen. Beide Bindungsarten bilden die effektive Koordination der Hg_2 -Hantel. Werden als Donoratome N- und O-Zentren gleichzeitig zur Bindungsbildung angeboten, geht der N-Donor die kovalente Bindung ein - die charakteristische Koordination - während der O-Donor für die koordinative Bindung zur Verfügung steht. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem HSAB-Konzept von PEARSON⁶⁴.

In den folgenden Diagrammen 1 - 3 sind die Bindungsabstände Hg-O und Hg-N gegen die Bindungswinkel HgHgO bzw. HgHgN sämtlicher in den Tabellen 1 - 4 aufgeführter Verbindungen aufgetragen. Die Werte sind der Literatur entnommen oder wurden aus den angegebenen Atomparametern und Gitterkonstanten errechnet, falls sie nicht explizit aufgeführt waren. Wegen fehlerhafter bzw. unvollständiger Angaben der Parameter konnten folgende Kristallstrukturen in der Aufstellung nicht berücksichtigt werden: $\text{Hg}_2(1,4\text{-diazin})(\text{NO}_3)_2$ ^{44,45}, $\text{Hg}_2(1,8\text{-naphthyridin})(\text{ClO}_4)_2$ ⁴¹, $\text{Hg}_2(3\text{-H}_2\text{N-py})_2(\text{ClO}_4)_2$ ³⁹, $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ¹². Wie bereits erwähnt, sind nur Abstände

Diagramm 1 Auftragung der Hg-0-Abstände gegen die HgHgO-
Bindungswinkel in Polarkoordinaten







bis 300 pm erfaßt.

Aus diesen Auftragungen ergibt sich folgender interessante Zusammenhang:

Bis zu einem HgHgO-Bindungswinkel von etwa 135° ausgehend von 180° erkennt man deutlich eine Korrelation zwischen Bindungswinkel und Bindungsabstand von 208 pm bis 235 pm. Bei Bindungswinkeln von 135° bis 90° läßt sich bedingt durch die große Streuung nur eine statistische Verteilung der Bindungsabstände von 235 pm bis 300 pm vermuten. In diesem Bereich findet man keinen systematischen Zusammenhang zwischen Bindungswinkel bzw. -abstand, effektiver Koordinationszahl des Hg-Atoms und Art des Bindungspartners (O- oder N-Donor) innerhalb der charakteristischen Koordination. Eine entsprechende Auftragung der Hg-N-Bindungslängen gegen die Bindungswinkel (Diagramm 3) läßt keinerlei signifikante Unterschiede erkennen.

Die Grenze zwischen kovalenter und koordinativer Bindung ist bei der Hg-O-Bindung also bei 235 pm anzusiedeln. Von 208 pm bis 235 pm existiert ein deutlicher linearer Zusammenhang von Bindungswinkel und Abstand. Von 235 pm bis 300 pm werden koordinative Bindungen unterschiedlichen Abstands und Winkels zur Stabilisierung ausgebildet.

Bei den Hg-N-Bindungsabständen gibt es unter 150° zu wenig Daten um gesicherte Aussagen zu ermöglichen.

Kristallstrukturen ohne koordinative Stabilisierung durch O-Atome sind wie bereits erwähnt nicht bekannt, ausgenommen

die Verbindung $\text{Hg}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in der die F-Atome die stabilisierende Rolle übernehmen. In Verbindungen des Typs $(\text{Hg}_2\text{L}_2)(\text{A})_2$ ($\text{A} = \text{Anion}$) dominiert als Anion ClO_4^- oder in geringerem Maße NO_3^- . Stabile Addukte mit den Anionen BF_4^- , CCl_3COO^- oder CF_3COO^- sind röntgenographisch nicht abgesichert. Eine systematische Abhängigkeit der Hg-Hg-Bindungslänge von der Art und Zahl der Liganden läßt sich nicht feststellen; es resultiert lediglich eine statistische Verteilung⁴⁸. Abschließend läßt sich aus den diskutierten Werten die Bindungssituation der Quecksilber(I)-Verbindungen folgendermaßen charakterisieren:

"Das Paar von Quecksilberatomen in Quecksilber(I)-Verbindungen bevorzugt zwei kovalente Bindungen zu den Liganden L unter Ausbildung endlicher L-Hg-Hg-L-Einheiten mit kollinearen oder nahezu kollinearen Bindungen"⁶⁵ bei gleichzeitiger stabilisierender Koordination durch weitere Donor-Atome.

Der Prototyp dieses Bindungsbildes ist in der Verbindung $\text{Hg}_2(\text{acridin})_2(\text{ClO}_4)_2$ ideal realisiert.

3.2 Bindungsmodell der Diquecksilber(I)-Verbindungen

Unter Berücksichtigung der Elektronenkonfiguration des formal einfach positiv geladenen ${}^{\text{II}}\text{Hg}^{1+}$ -Ions ($\text{Xe } 4f^{14}5d^{10}6s^1$) stehen für die Bindungsbildung 5d-, 6s- und 6p-Orbitale prinzipiell zur Diskussion. Nach klassischer Betrachtung sollte die Hg_2^{2+} -Einheit eine $6s^2$ -Konfiguration durch Bildung einer kovalenten Hg-Hg-Bindung anstreben, deren Stabilität aus den Ionisierungspotentialen folgt⁶⁶:

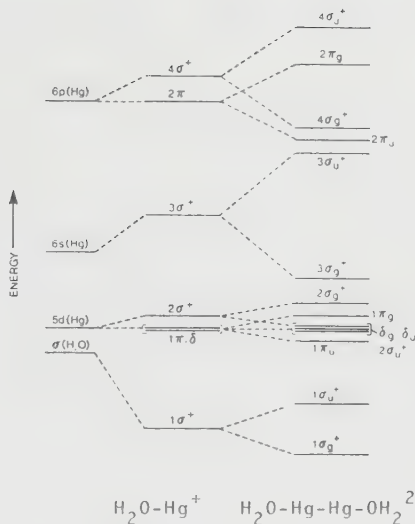
$\text{Au}(6s^1)$: 9.22 eV; $\text{Hg}(6s^2)$: 10.43 eV; $\text{Tl}(6s^26p^1)$: 6.11 eV.

Das analoge Resultat erhält man durch Anwendung eines plausiblen MO-Schemas für das Diquecksilber(I)diaquo-Kation⁶⁷:

Im UV-Bereich findet MASON⁶⁷ drei Absorptionsbanden, die durch gleichzeitige Messung des magnetischen Zirkulardichroismus (MCD) eindeutig in Übereinstimmung mit spektrometrischen Auswahlregeln den Elektronenübergängen $3\sigma_g^+ \rightarrow 3\sigma_u^+$ und $3\sigma_g^+ \rightarrow 2\pi_u$ zuzuordnen sind. Das aus ab-initio-Rechnungen abgeschätzte MO-Energieniveauschema deckt sich mit diesem Befund, der als höchstes besetztes Orbital das nichtentartete $3\sigma_g^+$ -MO postuliert, was im Einklang mit dem Diamagnetismus des $[\text{Hg}_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ -Ions steht (Abb. 11).

Die Disproportionierungsreaktion durch Umsetzung mit stärkeren σ -Donoren (relativ zu H_2O) wie z. B. OH^- und CN^- wird anhand des MO-Schemas ebenfalls verständlich; bei Annahme einer primären Substitution von H_2O durch den stärkeren Donor liegt das neue σ -Donororbital - bezogen auf das $\sigma(\text{H}_2\text{O})$ -Orbital - energetisch höher, womit sich die

Abb. 11 MO-Energie-
niveauschema von
 $[\text{Hg}_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$



Energiedifferenz zwischen $6s(\text{Hg})$ und $\sigma(\text{Donor})$ verringert. Dies bewirkt eine Destabilisierung des $3\sigma^+$ -Orbitals und damit eine Destabilisierung des besetzten $3\sigma_g^+$ -Orbitals. Überschreitet die energetische Lage des $3\sigma_g^+$ -Orbitals die des $6s$ -Orbitals, besetzen die Bindungselektronen das energetisch tieferliegende nichtbindende $6s$ -Orbital. Dadurch bricht die Hg-Hg-Bindung unter gleichzeitiger Bildung von Hg^0 und $[\text{Hg}^{2+}(\text{Donor})]$.

Die bisher diskutierte reine $6s$ -Überlappung berücksichtigt zwei Phänomene nicht - die starke Bevorzugung der linearen L-Hg-Hg-L-Einheit und die erhöhte Stabilität der Hg-Hg-Bindung gegenüber der Cs-Cs-Bindung in Cs_2 , die auf reiner

6s-Überlappung beruht. Es müssen also partielle 6p- oder 5d-Hybridisierungen zusätzlich in Erwägung gezogen werden. Im isoelektronischen Au_2 -Molekül ist eine ds-Hybridisierung wahrscheinlich, da sich das 5d- und 6s-Niveau nur um 1.2 eV unterscheiden⁶⁶. Dagegen liegt diese Energiedifferenz für Hg (bedingt durch die höhere Kernladung) bei 4.5 eV⁶⁶. Für Hg(II) postulieren DUNITZ und ORGEL⁶⁸ in einer älteren Arbeit auf UV-spektrometrischer Basis zwar eine ds-Hybridisierung, die sich aber wegen des unterschiedlichen spektrometrischen Termschemas nicht auf Hg(I) übertragen läßt. Nach NYHOLM⁶⁹ - ebenfalls eine ältere Arbeit - bevorzugt das Quecksilber bei höherer Ladung (wie bei Hg(II)) d_z^2 -s-Hybridisierung, bei niedriger Ladung (wie bei Hg(I)) dagegen sp-Hybridisierung. Dafür sprechen auch ab-initio-valence-bond-Berechnungen von KLEIER und WADT⁷⁰ für die linearen Cl-Hg-Hg-Cl- und F-Hg-Hg-F-Moleküle, die 28% bzw. 30% p-Charakter der bindungsbildenden Orbitale ergeben. Zusammenfassend lassen sich die Bindungsverhältnisse in linearen L-Hg-Hg-L-Einheiten durch Überlappung von 6s-Orbitalen mit partiellem p-Hybridcharakter sehr gut beschreiben. Eine Beteiligung von 5d-Orbitalen ist unwahrscheinlich. Die analoge Diskussion für beobachtete trigonale L_2 -Hg-Hg- L_2 -Einheiten kann nach dem jetzigen Kenntnisstand nicht geführt werden, da für diese Typen bisher keine vergleichbaren Untersuchungen vorliegen.

3.3 Stabilität von Diquecksilber(I)-Verbindungen aus präparativer Sicht

Die Reaktion eines Liganden mit einem Diquecksilber(I)-Salz kann grundsätzlich in drei verschiedenen Varianten ablaufen, nämlich unter Bildung:

- von metallischem Quecksilber und einer Quecksilber(II)-Spezies durch Disproportionierung;
- von basischen Diquecksilber(I)-Salzen - z. B. eine oder mehrere der drei Phasen basischer Nitrate^{22,71};
- der gewünschten Diquecksilber(I)-Additionsverbindung.

Der letztgenannte Reaktionsweg wird nur unter Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen erreicht, die sich aber im wesentlichen nur vermuten lassen und hauptsächlich auf Empirie beruhen. Folgende Faktoren sind zu berücksichtigen:

- 1) Basizität und Donoreigenschaften der Liganden;
- 2) Komplexstabilität und Löslichkeit der entsprechenden Hg(I)-Verbindung relativ zur Hg(II)-Verbindung;
- 3) Reaktionsmedium;
- 4) sterische Effekte;
- 5) Anioneneinflüsse;
- 6) Reaktionstemperatur.

Zu 1) Basizität und Donoreigenschaften der Liganden:

Empirisch läßt sich die Donorstärke durch zwei Extrema eingrenzen. Ist die Donorstärke zu gering kann keine Verdrängung vorliegender Donoren wie der Wassermoleküle des Di-

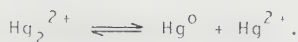
aquokations oder in erster Sphäre koordinierter Anionen wie im $[\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{ONO}_2]^+-\text{Ion}$ ²² erfolgen. Dieser Schritt ist aber bei der Produktbildung entscheidend. Zu große Donorstärke führt zur Ausbildung einer starken Hg-L-Bindung und gleichzeitig zur Schwächung der Hg-Hg-Bindung, aus der schließlich eine heterolytische Hg-Hg-Bindungsspaltung resultiert. Fällung basischer Hg(I)-Salze beobachtet man bei zu hoher effektiver Basizität des Liganden. Unter effektiver Basizität soll die von der Konzentration nichtprotonierter Ligandenmoleküle abhängige Basizität verstanden werden. Diese ist zwar durch Ansäuern des Reaktionsmediums herabsetzbar; gleichzeitig wird dadurch die effektive Donorstärke verringert.

Zu geringe Donorstärke findet man z. B. bei Dioxan, das im $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (1,4\text{-dioxan})$ ²⁴ nur schwach an Hg gebunden ist, während kovalente Hg-O-Bindungen zu Nitrationen existieren. Die analoge Diazin-Verbindung $\text{Hg}_2(1,4\text{-diazin})(\text{NO}_3)_2$ ^{44,45} zeigt hingegen die erwarteten Hg-N-Bindungsverhältnisse. Zugabe von Orthoameisensäuretriethylester in nichtwässrigen Lösungsmitteln erzwingt die Verdrängung der H_2O -Moleküle aus dem Diaquokation⁸. Für Stickstoffliganden geben KEPERT und TAYLOR⁷² als kritische Basenstärke einen pK_a -Wert von 3.35 - 5.21 an, der nicht überschritten werden darf.

Zu 2) Komplexstabilität und Löslichkeit

Als Diskussionsgrundlage gilt hier das Disproportionierungs-

gleichgewicht:



Die verschiedenen Literaturwerte für die Gleichgewichtskonstante:

$$K_D = \frac{c_{\text{Hg}}^{2+}}{c_{\text{Hg}_2}^{2+}} = 1.15 \cdot 10^{-2} \quad {}^{73} \quad (1.72 \cdot 10^{-2} \quad {}^{74})$$

und $K_D = \frac{c_{\text{Hg}}^{2+} \cdot c_{\text{Hg(aq)}}}{c_{\text{Hg}_2}^{2+}} = 1.1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \quad {}^{75}$ sind nur

mit Vorsicht zu interpretieren, da sie sich ausnahmslos auf saure wässrige Lösungen beziehen und keine Aussagen über Hydratisierung der Teilchen getroffen werden.

Eine Übertragung auf nichtwässrige Lösungsmittel erscheint äußerst problematisch. Als grobe Orientierung kann man annehmen, daß eine Erniedrigung der Hg_2^{2+} -Aktivität bei der Reaktion wünschenswert ist, während die Hg^{2+} -Aktivität annähernd gleichbleiben sollte, um eine Disproportionierung zu verhindern. Daraus ergeben sich zwei Forderungen:

- der Diquecksilber(I)-Komplex sollte unlöslich, der analoge Quecksilber(II)-Komplex gut löslich sein, um die Hg_2^{2+} -Aktivität zu verringern (dies ist sehr häufig der Fall, verhindert aber gleichzeitig eine Reinigung der Produkte durch Umkristallisieren);
- die Komplexbildungskonstante der Hg(I) -Verbindung sollte sehr groß, die des Hg(II) -Komplexes sehr klein sein. Dadurch wird die Aktivität von Hg(I) stärker als die von Hg(II) verringert. Leider trifft für viele Liganden das

umgekehrte Verhältnis zu, wie z. B. für Anilin-Komplexe $(\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)^{2+}: K = 0.68; \text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)^{2+}: K = 0.09; \text{beide in perchlorsaure Lösung}^{74})$.

Diquecksilber(I)-Koordinationsverbindungen verdanken ihre Existenz und Stabilität also ihrer schlechten Löslichkeit in Wasser und gängigen organischen Lösungsmitteln.

Zu 3) Reaktionsmedium

Bei der Auswahl des Lösungsmittels sollte als Kriterium nicht nur die Löslichkeit der Edukte und Stabilisierung der Produkte durch das Lösungsmittel, sondern auch eine mögliche Reaktion zwischen Lösungsmittel und Edukten dienen. Zu basische Lösungsmittel, ebenso wie zu basische Liganden, rufen bereits die unerwünschte Disproportionierung hervor. Aber auch bezüglich der Basizität geeignete Liganden können z. B. in Wasser durch Protonierung zu entsprechend hohen OH^- -Konzentrationen führen, die für eine Disproportionierung ausreichen. Dieser Sekundäreffekt läßt sich durch Ansäuern bzw. Konzentrationserniedrigung ausschalten.

Durch Handhabung der Liganden in aprotischen Lösungsmitteln sind Diquecksilber(I)-Addukte wie z. B. mit 1,4-Diazabicyclo [2.2.2]octan⁴⁶ oder 4-Aminopyridin³⁹ darstellbar (pK -Werte in Wasser: 8.7 bzw. 9.17). Diese Liganden verursachen in wässrigen Systemen unter allen Umständen Disproportionierung. Grundvoraussetzung ist jedoch wie bereits erwähnt die Löslichkeit der Edukte in diesen optimalen Lösungsmitteln.

Zu 4) Sterische Effekte

Zwei Grenzfälle sollen hier stellvertretend genannt werden: 2,6-Dichloranilin wäre auf Grund geringer Basizität ($pK_a = 0.4$) geeignet, scheint aber durch sterische Hinderung keine $Hg(I)$ -Komplexe zu bilden⁴⁶. Trotz des großen Raumbedarfs bildet hingegen 2,4,6-Trimethylpyridin bei hoher Basizität ($pK_a = 7.43$) stabile $Hg(I)$ -Addukte⁷². Es ergeben sich also im Prinzip für jeden Ligandentyp individuelle sterische Aspekte, die sicher auf die erwähnten Faktoren wie Donorstärke und Basizität erheblichen Einfluß nehmen.

Zu 5) Anioneneinflüsse

Aus der Literatur sind Kristallstrukturanalysen nur von Nitraten und Chloraten(VII) bekannt. Diese Anionen scheinen somit den besten stabilisierenden Effekt auszuüben. In den bereits diskutierten Verbindungen fordert die Hg_2L_2 -Einheit unbedingt eine zusätzliche koordinative Stabilisierung durch O-Donatoren. Diese Eigenschaft dürfte bei NO_3^- und ClO_4^- am stärksten ausgeprägt sein. Bei möglichen stabilen Tetrafluoroboraten oder Hexafluorosilikaten würde man in jedem Fall zusätzlich Kristallwassermoleküle erwarten, die die mangelnde Koordinationsfähigkeit der Anionen ausgleichen.

Zu 6) Reaktionstemperatur

Die Temperatur der Reagenslösung sollte so niedrig wie möglich gehalten werden, um eine Disproportionierung zu verhindern. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Löslichkeit

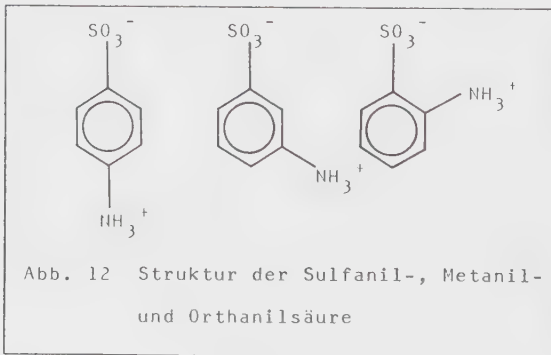
der Edukte sinkt und diese eventuell vor der Reaktion auskristallisieren. Als obere Grenze zeigt sich in der Praxis eine Temperatur von ca. 40°C . Oberhalb dieser Temperatur beginnen Hg(I) -Salz-Lösungen ohne Ligandenzusatz bereits sichtlich zu disproportionieren. Die untere Grenze ist durch den Erstarrungspunkt des Lösungsmittels vorgegeben.

Als Kriterium für Stabilität gilt auf jeden Fall das Zusammenwirken aller genannten Faktoren. Quantitative Aussagen über Reaktionsbedingungen sind nach dem derzeitigen Stand der Erkenntnisse, die hauptsächlich auf Empirie beruhen, nicht möglich.

3.4 Die umgesetzten Liganden

3.4.1 Aminobenzolsulfonsäuren

Wie röntgenographische und spektrometrische Untersuchungen zeigen, liegen Metanil-, Orthanil- und Sulfanilsäure sowohl im Kristall als auch in Lösung als Zwitterionen vor^{76,77,78} (Abb. 12).



Für diese zwitterionische Form sprechen folgende energetischen Betrachtungen:

- Ausbildung einer größeren Zahl von Wasserstoffbrückenbindungen;
- die Elektronendichte am Stickstoff wird durch den hyperkonjugativen Effekt der NH_3^+ -Gruppe stabilisiert;
- die SO_3^- -Gruppe ist gegenüber der SO_3H -Gruppe resonanzstabilisiert.

Daraus läßt sich ebenfalls eine größere Basizität der NH_2 -Gruppe gegenüber der SO_3^- -Gruppe folgern.

Die Löslichkeit der drei Säuren in Wasser ist relativ gering, wie die folgende Aufstellung zeigt:

	Löslichkeit bei 20°C ⁷⁹	
	mol/l	g/l
Orthanilsäure	0.10	17
Metanilsäure	0.15	25
Sulfanilsäure	0.06	10

In Alkoholen, Ethern und anderen gängigen organischen Lösungsmitteln sind die Säuren unlöslich.

Die pK_a -Werte⁸⁰ für das Gleichgewicht:



	pK
Orthanilsäure	2.4580
Metanilsäure	3.7384
Sulfanilsäure	3.2316

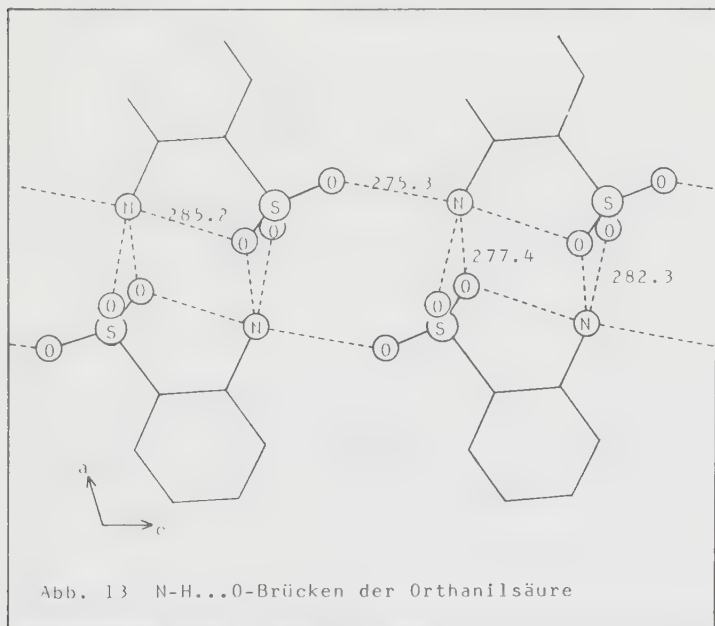
weisen auf starke organische Säuren hin. Das Säureanion ist gegenüber der undissoziierten Säure deutlich resonanzstabilisiert. Durch den erhöhten sp^2 -Charakter des N-Atoms wird das senkrecht zum Ring stehende nichthybridisierte p-Orbital befähigt mit den p-Orbitalen der Ringkohlenstoffe in Wechselwirkung zu treten. Die Elektronendichte am Stickstoff kann somit über das π -System des Aromaten delokalisiert werden. Aus dieser Stabilisierungsmöglichkeit folgt die hohe Säurestärke.

3.4.1.1 Kristallographische Charakterisierung der Aminobenzolsulfonsäuren

Die Kristalldaten lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

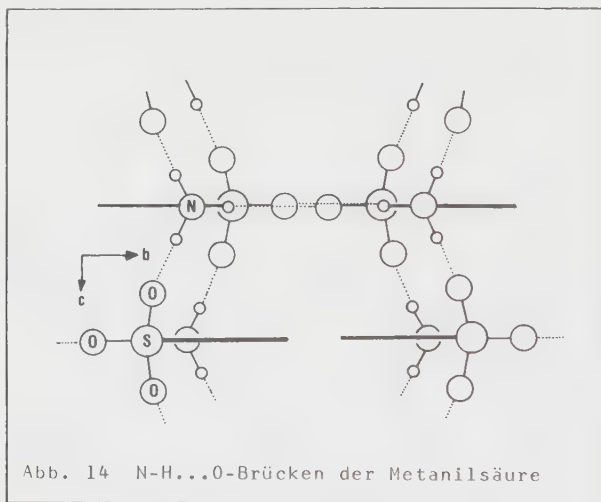
	Raumgruppe	Zellparameter pm bzw. grad	Formeleinheiten pro El.zelle
Orthanilsäure ⁷⁷	P $2_1/c$	a = 793.5 b = 657.0 c = 1422.5 β = 105.9	4
Metanilsäure ⁷⁶	P nam	a = 850.0 b = 1194.4 c = 675.6	4
Sulfanilsäure- monohydrat ⁷⁸	P $2_1/c$	a = 647.3 b = 1830.8 c = 681.2 β = 93.6	4

Die Kristallstruktur der Orthanilsäure zeigt ein System von sowohl intra- als auch intermolekularen N-H...O-Bindungen mit N-O-Abständen von 285.2 pm bzw. 277.4, 275.3, 282.3 pm. Die aromatischen Ringe sind senkrecht zur b-Achse mit 329 pm Abstand orientiert. Dabei liegen NH_3^+ - und SO_3^- -Gruppen gegenüber und ermöglichen die Ausbildung stabilisierender N-H...O-Brücken (Abb. 13).



Metanilsäure kristallisiert für eine organische Verbindung ungewöhnlich hochsymmetrisch. Sowohl die Ringebene, als auch die S- und N-Atome sowie ein O- und ein H-Atom liegen

auf der Spiegelebene ($x, y, 1/4$) der Raumgruppe $Pnam$. In der Ebene sind $N-H...O$ -Bindungen mit einem $N-O$ -Abstand von 285 pm ausgebildet. Die Wasserstoffbrücken von Ebene zu Ebene zeigen $N-O$ -Abstände von 284 pm (Abb. 14). Die Ringebenen liegen im Abstand von 338 pm.



Wie in beiden bereits beschriebenen Kristallstrukturen bilden auch im Sulfanilsäuremonohydrat parallele Schichten der aromatischen Ringe (hier senkrecht zur c -Achse) im Abstand 341 pm die Packung. Alternierende NH_3^+ - und SO_3^- -Gruppen erzeugen gemeinsam mit dem vorhandenen Kristallwasser ein $N-H...O$ - und $O-H...O$ -Bindungssystem. In dieser Struktur gehen alle SO_3^- -Sauerstoffatome Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten H-Atomen ein. Das N-Atom ist nahezu tetra-

edrisch von drei O-Atomen und einem C-Atom umgeben. Die Anwesenheit des H_2O -Moleküls ergibt zusätzliche O-H...O- und N-H...O-Bindungen. Die N-O- und die O-O-Abstände betragen:

$O_{SO_3} - O_w$: 273 pm, 297 pm;

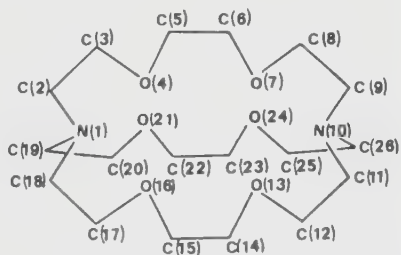
$N - O_{SO_3}$: 280 pm, 286 pm, 291 pm;

$N - O_w$: 283 pm.

3.4.2 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-Diazabicyclo-(8.8.8)-hexacosan (Kryptofix^R222)

Kryptofix^R222 besitzt acht potentielle Donoratome - zwei axiale N-Donatoren und zweimal drei O-Donatoren, die radial um diese N-N-Achse angeordnet sind - (Abb. 15).

Abb. 15 Struktur von Kryptofix^R222



Durch das flexible Gerüst der drei achttatomigen Kohlenstoff-Sauerstoff-Ketten ist einerseits die Käfiggröße sehr variabel, andererseits sind drei Konformationsisomere - bedingt durch die unterschiedliche Anordnung der

Donorelektronen an den N-Atomen - möglich. Je nach Richtung dieser Donorelektronen lassen sich "out-out"-, "in-out"- und "in-in"-Isomere erkennen. Die diprotonierte Form liegt in wässrigen Lösungen als "in-in"-, in methanolischen Lösungen als "out-out"-Isomeres vor⁸¹. Die Kristallstruktur des freien Kryptofix^R222 zeigt ebenfalls die "in-in"-Anordnung⁸². Für die Diskussion eines möglichen Diquecksilber(I)-Käfigaddukts ist primär die Geometrie und die Entfernung der Donoratome voneinander relevant. Hierzu lassen sich aus der Kristallstruktur folgende Werte ableiten:

- Der N(1)-N(10)-Abstand beträgt 676 pm und stimmt sehr gut mit dem zu erwartenden N-N-Abstand einer entsprechenden linearen N-Hg-Hg-N-Einheit von 680 pm (mit $d_{\text{Hg-Hg}}$: 250 pm, $d_{\text{Hg-N}}$: 215 pm) überein.
- Bei einem mittleren O-N-Abstand von 336 pm und einem mittleren O-O-Abstand von 305 pm der beiden parallel zur N-N-Achse angeordneten O-Atome (diese beiden O-Atome liegen mit den N-Atomen annähernd in einer Ebene) erwartet man rechnerisch Hg-O-Abstände von 290 pm bei Bindungswinkeln um 96° zu drei äquivalenten O-Atomen für jedes Hg-Atom. Diese errechneten Parameter decken sich mit Daten schon bekannter Diquecksilber(I)-Addukte (vgl. 3.1).

Kristallographisch abgesicherte Strukturen von Alkali-Kryptaten mit Kryptofix^R222 zeigen N-N-Abstände von 550 pm bis 604 pm bei Metall-O-Abständen zwischen 256 pm und 297 pm⁸³,

die deutlich die Gerüstflexibilität des Liganden demonstrieren. Zahllose Komplexe mit Metallionen sämtlicher Bereiche des Periodensystems sind vor allem NMR-spektrometrisch untersucht⁸⁴. Kristallstrukturanalysen sowie spektrometrische Messungen zeigen in Komplexen immer "in-in"-Konformation des Liganden. Nur sterisch gehinderte Lewis-Säuren wie z. B. BH_3 erzwingen "out-out"-Anordnung⁸². Über mögliche Komplexierungsmechanismen läßt sich bisher nur phänomenologisch folgende Aussage treffen:

Sowohl Dissoziations- als auch Bildungsraten der Komplexe sind gegenüber einer diffusionskontrollierten Reaktion deutlich verlangsamt. Dafür scheinen in erster Linie die Verdrängung der Solvathülle des Metallions bei Eintritt in den Käfig und die Deprotonierung des Liganden verantwortlich zu sein.

Als größtes Problem bei der Umsetzung mit dem Diquecksilber(I)-Kation ist die hohe Basizität (für wässrige Systeme: $\text{pK}_{\text{S}_1} = 10$; $\text{pK}_{\text{S}_2} = 7.5$) anzusehen.

4 Arbeiten zum Thema, Ergebnisse

4.1 Aminobenzolsulfonate

4.1.1 Präparatives

Um röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen zu ermöglichen, lag das Hauptaugenmerk für die Wahl der Präparationsmethode auf der einkristallinen Darstellung der Verbindungen. Im Hinblick auf die begrenzte thermische Stabilität der Aminobenzolsulfonsäuren kam nur eine Darstellung in Lösung in Frage.

Für die Wahl des Lösungsmittels wurden alle gängigen Lösungsmittel getestet, in denen sich Quecksilber(I)-Salze lösen und stabilisieren lassen⁸. Dabei zeigte sich - in Übereinstimmung mit den Literaturangaben⁷⁹ -, daß sich nur in Wasser nachweisbare Mengen der Aminobenzolsulfonsäuren lösen. Für die homogene Darstellung kamen somit nur wässrige Lösungsmittelsysteme in Betracht. Versuche zur heterogenen Darstellung (mit den Liganden als Festkörpern) ergaben immer eine Disproportionierung der Hg(I)-Lösungen. Herkömmliche Methoden wie Unterschichten und längeres Stehenlassen oder isothermes Verdampfen führten zu einer Graufärbung von anfänglich gebildetem polykristallinem Material innerhalb einiger Tage, bevor Kristalle ausreichender Größe vorlagen. Vermischen der Eduktlösungen bei höherer Temperatur und Abkühlung brachte keine brauchbaren Ergebnisse, da oberhalb 25°C bereits Disproportionierung in der

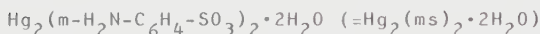
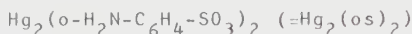
Lösung beobachtbar war, und sich somit das Temperaturintervall als zu klein erwies. Die Produkte ließen sich auch nicht umkristallisieren, da sie nur unter Zersetzung löslich waren. Versuche mit einer Kristallisationskammer zeigten, daß der entscheidende Nachteil offenbar in der zu langen Kristallisationszeit von einigen Tagen zu suchen war, die nur zu grauen oder opaken Produkten führte. Eine schnellere Diffusion beider Reagenslösungen versprach die Verwendung sehr dünner Membranen⁸⁵. Apparativ sehr einfach läßt sich eine derartige Kristallisation unter Verwendung von Dialyseschlauch durchführen:

Ein Stück Dialyseschlauch wird mit der umzusetzenden Di-quecksilber(I)-Lösung gefüllt, an beiden Enden durch Verknoten verschlossen und in die Ligandenlösung getaucht. Die Kristalle der Produkte wachsen bei den vorliegenden Systemen an der Außenseite der Membran auf. Geringfügige Disproportionierung verursachte keine Störung, da sich der graue Hg-Belag stets an der Membraninnenseite bildete. Die Produkte ließen sich von der Membran leicht isolieren.

Unter verschiedenen Konzentrations- und Temperaturbedingungen fanden wässrige und wässrig/methanolische Lösungen Verwendung. Die erhaltenen Kristallisate wurden durch C,H,N-Analysen, IR-Spektren und Guinieraufnahmen charakterisiert. Geeignete Einkristalle jeder Verbindung wurden anschließend röntgenographisch untersucht.

Im einzelnen konnten folgende Verbindungen einkristallin

erhalten werden:



Aus wässrig/methanolischer Lösung (1:2) bildet sich $\text{Hg}_2(\text{os})_2$ in ca. 30%-iger Ausbeute innerhalb von fünf Stunden, $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 20%-iger Ausbeute nach zwölf Stunden; $\text{Hg}_2(\text{ss})_2$ nimmt eine Mittelstellung ein. Erst nach ca. 24 Stunden beginnt aus der Lösung des $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Ansatzes zusätzlich $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$ auszukristallisieren. Da sich dabei gleichzeitig graue, amorphe Beläge bildeten, wurde dieses Produkt als vermeintliche $\text{Hg}(\text{II})$ -Verbindung röntgenographisch nicht weiter untersucht. Bessere Kristallinität der $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$ -Verbindung, verbunden mit geringerer Hg-Abscheidung, erreicht man durch Verdünnung der Ligandenlösung mit Methanol auf das Doppelte. In jedem Fall gelingt die Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$ nur bei gleichzeitigem Vorhandensein von $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Durch Herabsetzen der Reaktionstemperatur auf ca. 5°C bleibt die Bildung von $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$ im beobachteten Zeitraum bis zu einer Woche aus. Graue, amorphe Produkte bilden sich nach zwei Tagen ebenfalls im Orthanilsäure- und im Sulfanilsäure-System. Aus rein wässriger Lösung erhält man $\text{Hg}_2(\text{os})_2$, $\text{Hg}_2(\text{ss})_2$ und $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - die Bildung von $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$ wurde nicht beobachtet.

Als Lösungsmittel für die Hg(I) -Lösungen diente bei wässrig/methanolischer Ligandenlösung Methanol, bei rein wässriger Ligandenlösung Wasser. Konzentrationsvariation der Eduktlösungen brachte bei $\text{Hg}_2(\text{os})_2$ und $\text{Hg}_2(\text{ss})_2$ keine neuen Ergebnisse.

Zur Darstellung geeigneter Einkristalle von $\text{Hg}_2(\text{os})_2$ fand neben $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ - wie bei allen anderen Systemen - zusätzlich $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ Verwendung. In mehreren Versuchsreihen wurde unterschiedlich stark angesäuert, um durch veränderte Dissoziation des Liganden ein differenziertes Kristallwachstum zu erreichen. Leider blieben diese Versuche erfolglos.

Die erhaltenen Verbindungen waren bis auf die rosa gefärbten Kristalle von $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$ farblos bis schwach gelb. Eine zufriedenstellende Begründung für die Färbung von $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$ läßt sich nicht angeben. In der Literatur findet sich für Metanilsäure der Hinweis, daß sich wässrige Lösungen durch Lichteinwirkung oder bei Erhitzen rot färben^{79,86}. Dabei zeigt die An- oder Abwesenheit von Sauerstoff keinen Einfluß. Bis heute sind keine Untersuchungen dieses Effekts in der Literatur beschrieben. Für die kristallinen Phasen wäre eine elektronische Wechselwirkung der Phenylringe denkbar, deren Abstände zueinander um 350 pm liegen - dieser Wert liegt in derselben Größenordnung wie im Graphit -. Dies erklärt aber nicht das farblose Vorkommen von Orthanil- und Sulfanilsäure, da dort analoge Abstandsverhältnisse vorliegen.

Als stabilstes Produkt erwies sich $\text{Hg}_2(\text{ss})_2$, das auch nach einjähriger Lagerung bei Raumtemperatur keine Veränderungen aufweist, während die anderen Verbindungen bei gleicher Lagerung nach ein ($\text{Hg}_2(\text{ms})_2$, $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bzw. zwei ($\text{Hg}_2(\text{os})_2$) Monaten in graues Pulver zerfallen.

Abschließend sei erwähnt, daß die Verbindung $\text{Hg}_2(\text{ss})_2$ bereits von DÖLLING⁴⁸ polykristallin dargestellt und spektrometrisch charakterisiert werden konnte. GRAN⁸⁷ führte orientierende Versuche am Metanilsäuresystem durch.

4.1.2 Schwingungsspektrometrische Untersuchungen

Die spektrometrischen Daten sollen insgesamt Hinweise auf Bindungs- und Koordinationsverhältnisse liefern, die anschließend mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen verglichen werden. Dazu wurden Infrarotspektren im Frequenzbereich $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen, die Ramanspektren nur im Bereich $300 - 20 \text{ cm}^{-1}$, da auftretende Fluoreszenz die Messungen erschwerte. Nachdem aus den Ramanspektren nur die Lage der Bande für die Hg-Hg-Valenzschwingung ermittelt werden sollte, war dieser Frequenzbereich ausreichend.

4.1.2.1 Zu erwartende charakteristische Banden

In die Diskussion müssen nur die Frequenzen der funktionellen Gruppenschwingungen $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NH}_2$ und $-\text{SO}_3^-$ einbezogen werden, da diese den möglichen Donorstellen der Liganden entsprechen. Die durch den Phenylring hervorgerufenen

Schwingungsfrequenzen werden hingegen nicht diskutiert - hier sind keine signifikanten Unterschiede zwischen Edukten und Produkten zu erwarten.

Eine Koordination des Diquecksilber(I)-Kations an den Stickstoff der Aminogruppe bzw. an den Sauerstoff der Sulfogruppe sollte veränderte Bandenlagen und durch Symmetrieeerniedrigung bedingte Aufspaltung entsprechender Banden verursachen. Nachdem die Elementaranalysen die untersuchten Verbindungen eindeutig als innere Salze ausweisen, treten keine Schwingungen des Nitrations bzw. der NH_3^+ -Gruppe in den Produkten auf.

Folgende Erwartungsbereiche lassen sich für die Gruppenfrequenzen der Festkörper ableiten:

SO_3^- -Valenzschwingungen

Für die isomeren Aminobenzolsulfonsäuren treffen GANGULY et al.⁸⁸ durch Vergleich mit anderen aromatischen Sulfonsäuren folgende Zuordnung:

- die sehr starke Bande bei $1230 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ - gewöhnlich aufgespalten oder breit - entspricht der asymmetrischen Valenzschwingung;
- die sehr starke Bande im Bereich $1044 - 1029 \text{ cm}^{-1}$ resultiert aus der symmetrischen Valenzschwingung.

Die Aufspaltung der Bande der asymmetrischen Valenzschwingung wird hervorgerufen durch Störung der C_{3v} -Symmetrie der SO_3^- -Gruppe durch Assoziation bzw. Koordination. Eine Aussage über die Stärke der Metall-O-Wechselwirkung rela-

tiv zu den Alkalisalzen sollte aus der Größe der Aufspaltung möglich sein^{89,90}.

SO_3^- -Deformationsschwingungen⁸⁸

In Ahnlehnung an spektrometrische Untersuchungen von Alkylsulfonsäuren werden Banden bei 550 cm^{-1} bzw. 500 cm^{-1} der asymmetrischen bzw. symmetrischen Deformationsschwingung zugeordnet.

NH_3^+ -Valenzschwingungen⁹¹

Man erwartet zwei Banden im Bereich $3300 - 2500\text{ cm}^{-1}$, die für alle zwitterionischen Aminosäuren charakteristisch sind. Im Bereich $3130 - 3030\text{ cm}^{-1}$ tritt die Bande der asymmetrischen NH_3^+ -Valenzschwingung auf; die zugehörige symmetrische Schwingung ist entweder unter den Banden von $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$ oder von $2800 - 2500\text{ cm}^{-1}$ zu suchen. GANGULY et al.⁸⁸ ordnen den Bereich $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$ der symmetrischen Schwingung zu und finden Hinweise, daß Banden von $2800 - 2500\text{ cm}^{-1}$ durch Kombination von NH_3^+ -Deformations- und Rocking-Schwingungen zu erklären sind.

NH_3^+ -Deformationsschwingungen⁸⁸

Eine schwächere Bande bei $1638 - 1582\text{ cm}^{-1}$ wird der asymmetrischen Deformationsschwingung und eine stärkere Bande im Bereich von $1548 - 1515\text{ cm}^{-1}$ der symmetrischen Deformationsschwingung zugeordnet.

NH_2 -Valenzschwingungen⁹¹

Man sollte zwei Banden - der asymmetrischen und symme-

trischen Schwingung - zwischen 3500 und 3300 cm^{-1} beobachten. Diese Banden würden durch Assoziation oder Koordination an einen Akzeptor eine Frequenzerniedrigung (bei möglicher Aufspaltung) und Intensitätsabnahme erfahren.

NH_2 -Deformationsschwingung⁹¹

Wie in primären Aminen tritt eine Bande zwischen 1650 und 1590 cm^{-1} auf, die bei aromatischen Systemen häufig durch eine Bande der Ringschwingung bei 1600 cm^{-1} verdeckt sein kann.

4.1.2.2 Vergleich der IR-Spektren von Edukten und Produkten

Die Zuordnung der beobachteten Banden der Sulfanilsäure-, Orthanilsäure- und Metanilsäurespektren wurde in Anlehnung an entsprechende Literaturangaben^{88,92,93} vorgenommen. Zum Vergleich sind in Tab. 5 die Zuordnungen der Banden für die Alkalisalze der Säuren angegeben. Bei widersprüchlichen Zuordnungen der NH -Schwingungen in der Literatur wurden die Werte bevorzugt, die bei entsprechender Deuterierung durch die Bandenverschiebung in den deuterierten Produkten abgesichert sind. Eindeutige Zuordnungen für Hg-N - und Hg-O -Valenzschwingungen sind auf Grund der in diesem Bereich von $600 - 300\text{ cm}^{-1}$ auftretenden Vielzahl von Aromaten- bzw. Gitterschwingungen nicht möglich.

Für die geschätzten Bandenintensitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: vs = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach; vw = sehr schwach; b = breit.

Tabelle 6 Charakteristische Gruppenfrequenzen der Produkte
(alle Werte in cm^{-1})

	$\text{Hg}_2(\text{ss})_2$	$\text{Hg}_2(\text{os})_2$	$\text{Hg}_2(\text{ms})_2$	$\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3340mb	3240s	3200mb	3220mb
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3210mb	3120s	3180w	3140w
$\delta(\text{NH}_2)$	1620w	1610w	1620w	1620w
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$	1200s, 1175s	1230s, 1170s	1200w, 1185s	1210s, 1180s
$\Delta\nu_{\text{as}}$	25	60	15	30
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$	1040s	1015s	1040m, 1020m	1030s
$\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$	575s	570w, 560w	560m	560m
$\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$	565s	540w, 530w	525m	525m

4.1.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Betrachtet man die zur NH_2 -Gruppe gehörenden Banden, läßt sich folgendes feststellen:

- die Frequenzen der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen sind um 100 - 200 cm^{-1} gegenüber den Alkalisalzen niederfrequent verschoben;
- die Frequenzen der Deformationsschwingungen zeigen keine signifikanten Verschiebungen.

Es existiert also eine starke Metall-N-Wechselwirkung. Die der SO_3^- -Gruppe zuzuordnenden Banden sind außer bei $\text{Hg}_2(\text{os})_2$ gegenüber den Edukten fast unverändert - es ist nur eine Bandenverbreiterung zu beobachten. Eine mögliche Metall-O-Wechselwirkung kann somit nur in der Größenordnung der Was-

serstoffbrückenbindungen liegen.

Im IR-Spektrum des $\text{Hg}_2(\text{os})_2$ sind die Banden der SO_3^- -Deformationsschwingung deutlich aufgespalten, während die Valenzschwingungsbanden in Lage und Aufspaltung denen der Edukte entsprechen. Auf Grund dieser Beobachtung kann man eine größere Metall-O-Wechselwirkung als bei den anderen Produkten erwarten. Andererseits könnte dieser Effekt auch auf eine verstärkte intramolekulare Wechselwirkung der ortho-ständigen SO_3^- - und NH_2 -Gruppen im Komplex zurückzuführen sein. Diese Vermutung stützt sich auch auf die scharfen und starken NH_2 -Valenzschwingungsbanden, die auf eine gute Fixierung der NH_2 -Gruppe hinweisen. In keinem Fall läßt sich aus den IR-Spektren eine starke Metall-O-Wechselwirkung erkennen.

4.1.2.4 Raman-Spektren

Alle Produkte zeigen im Frequenzbereich von $200 - 150 \text{ cm}^{-1}$ eine starke Ra-Bande, die der Hg-Hg-Valenzschwingung zugeordnet werden kann:

Verbindung	$\nu(\text{Hg-Hg})$ cm^{-1}	$d_{\text{Hg-Hg}}^{x)}$ pm
$\text{Hg}_2(\text{ss})_2$	181	250.0
$\text{Hg}_2(\text{os})_2$	172	nur Pulverdaten
$\text{Hg}_2(\text{ms})_2$	166	251.5
$\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172	252.2

^{x)} zum Vergleich die Daten der Röntgenstrukturanalyse

4.1.3 Röntgenographische Untersuchungen

4.1.3.1 Vorbemerkungen

Die Verbindungen $\text{Hg}_2(\text{ss})_2$, $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$ und $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konnten in einkristalliner Form bei ausreichender Kristallgüte dargestellt werden. Die Verbindung $\text{Hg}_2(\text{os})_2$ ließ sich zwar ebenfalls einkristallin darstellen, aber trotz Variation der Darstellungsmethode erwiesen sich die entstehenden Blättchen als mechanisch äußerst instabil und für Einkristalluntersuchungen ungeeignet. Es liegen daher für diese Verbindung nur Pulverdaten vor.

4.1.3.2 Untersuchungen an Einkristallen

Für die Beschreibung der Darstellungsmethode sei an dieser Stelle auf den präparativen Teil verwiesen. Die anfallenden Kristalle der Verbindung $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden annähernd zu Kugeln geschliffen und in Zaponlack auf einen Quarzfaden geklebt. $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$ konnte zu Anfang der Untersuchung durch Umkleben der Kugeln von $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in UHU-plus^R bei äußerst schlechter Kristallqualität erhalten werden. Im weiteren Verlauf der Arbeit war $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$ dann aber direkt in Lösung neben $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ darstellbar. Die Kristalle wurden nach dem Schleifen in Lindemann-Röhrchen präpariert, um Klebstoffeinflüsse auszuschließen. Die meisten Kugeln zerfielen schon beim Schleifen bzw. zeigten keine Reflexe. Schließlich konnte für die Diffraktometer-

messung eine geeignete Kugel gefunden werden, bei der während der Messung die Intensität der periodisch gemessenen Standardreflexe nur bis auf 70 % ihres ursprünglichen Wertes abfiel. Die Kugeln von $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erwiesen sich als wesentlich stabiler, da die Intensität der Standardreflexe während der Messung konstant blieb. Im Falle der Verbindung $\text{Hg}_2(\text{ss})_2$ schlug der Versuch Kugeln zu schleifen fehl. Für die Erstellung des Datensatzes standen nur schlecht ausgebildete Säulen zur Verfügung, die in Zaponlack auf einen Quarzfaden aufgeklebt wurden.

4.1.3.2.1 Kristalldaten und Erstellung der Datensätze

In allen Fällen wurde aus Weißenberg- und Buerger-Präzessions-Aufnahmen die jeweilige Laue-Symmetrie und die Zellmetrik festgelegt (Tab. 7). Die für die Erstellung der Datensätze notwendigen Meßparameter sind in Tabelle 8 zusammengefaßt. Gerätespezifikationen und verwendete Wellenlängen sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.

Bei den Messungen von $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$ und $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde versucht, eine Absorptionskorrektur für kugelförmige Kristalle anzubringen. Es konnte jedoch keine Verbesserung der Datensätze erreicht werden. Dies dürfte hauptsächlich auf die zum Teil größere Abweichung der Kristalle von der Kugelgeometrie zurückzuführen sein. Somit mußte bei allen Messungen auf eine Absorptionskorrektur der Daten verzichtet werden.

	$\text{Hg}_2(\text{ss})_2$	$\text{Hg}_2(\text{ms})_2$	$\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Raumgruppe	C 2/c	P $\bar{1}$	P $2_1/n$
Formelmasse	745.55	745.55	763.56
Gitterkonstanten a	2362.4(4)	931.1(9)	1194.4(3)
in pm b	605.7(9)	734.7(9)	758.8(2)
bzw. Grad c	1485.7(3)	698.5(8)	1034.5(4)
(aus Diffraktome- α		114.80(15)	
termeßwerten) β	126.23(7)	92.69(4)	105.44(6)
γ		86.41(7)	
Volumen der Elementarzelle in 10^6 pm^3	1715	433	904
Zahl der Formeleinheiten	4	1	2
Dichten in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$			
ρ_{pyk}	2.8	2.8	2.8
$\rho_{\text{rö}}$	2.89	2.86	2.81
Kristallhabitus	Säule	Kugel	Kugel
Abmessungen in mm	.2x.2x.4	ϕ .33	ϕ .32
Massenschwächungskoeffizient für AgK_α			
μ in cm^{-1}	93.96	93.07	89.19

Tabelle 7 Kristalldaten

	$\text{Hg}_2(\text{ss})_2$	$\text{Hg}_2(\text{ms})_2$	$\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Messbereich in Grad	$3 \leq \theta \leq 16$	$2 \leq \theta \leq 20$	$3 \leq \theta \leq 21$
Messgeschwindigkeit in $\text{Grad} \cdot \text{s}^{-1}$	0.15	0.15	0.15
Scanbreite in Grad	$1.2 + 0.2 \cdot \tan \theta$		$1.0 + 0.2 \cdot \tan \theta$
Anzahl der gemessenen Reflexe	3188	3313	6557
Anzahl der unabhng. Reflexe (N)	1595	1660	1995
R_i	3.15	6.15	2.93
F(000)	1367.5	341.9	727.7
Anzahl der Parameter	109	109	150 ⁺⁾
N / Parameter	14.6	15.3	13.3
R-Wert	5.91	5.14	2.74

⁺⁾ mit den Parametern für lokalisierte Wasserstoffatome

Tabelle 8 Meßparameter zur Erstellung der Datensätze

4.1.3.2.2 Modellfindung und Strukturverfeinerung

Zur Auswertung der Strukturdaten wurde das Programmsystem SHELX-76⁹⁵ verwendet.

Die Intensitätsstatistik lieferte bei allen Datensätzen Hinweise auf Zentrosymmetrie, worauf die Strukturmodelle in den zentrischen Raumgruppen $P \bar{1}$ (Nr. 2 der Int. Tab.⁹⁴) für $Hg_2(ms)_2$, $P 2_1/n$ (Nichtstandardaufstellung der Nr. 14 der Int. Tab.⁹⁴) für $Hg_2(ms)_2 \cdot 2H_2O$ und $C 2/c$ (Nr. 15 der Int. Tab.⁹⁴) für $Hg_2(ss)_2$ entwickelt wurden. Zur Modellfindung mittels Schweratommethode konnten aus den Pattersonsynthesen eindeutig entsprechende Peaks den typischen Hg-Hg-Abständen von ca. 250 pm zugeordnet werden. Nach Festlegung der Parameter für die Quecksilberlagen zeigten Differenzfouriersynthesen die Lageparameter der S-, N- und O-Atome. Aus weiteren Differenzfouriersynthesen waren die Lageparameter der C-Atome zu entnehmen. Vor den einzelnen Differenzfouriersynthesen wurden die bereits ermittelten Parameter durch Full-Matrix-Least-Squares-Cyclen bis zur Konvergenz verfeinert und nach Festlegung der Parameter für Hg-, S-, N- und O-Atome anisotrope Temperaturparameter eingeführt. Der Gang der als Konvergenzkriterium betrachteten R-Werte ist Tabelle 9 zu entnehmen. Hier und im folgenden soll als R-Wert-Definition zu Grunde gelegt werden:

$$R = \frac{\sum |F_{obs}| - \sum |F_{calc}|}{\sum |F_{obs}|}$$

Tabelle 9 Gang der R-Werte bei der Modellfindung und Strukturverfeinerung			
	Konvergenz nach: Cyclenzahl/R-Wert		
	Hg ₂ (ss) ₂	Hg ₂ (ms) ₂	Hg ₂ (ms) ₂ · 2H ₂ O
Hg isotrop	2/25.66	3/27.08	2/21.90
Hg,S,N isotrop	1/21.30		
Hg,N,Ol isotrop		2/26.12	
Hq,S,N,02,03 isotrop	2/16.91		
Hq,S,N,01,02,03 isotrop		3/19.26	2/13.83
Hq,S,N,01-3,Cl-6 isotrop	2/13.16		
Hq,S,N,01-3 anisotrop		3/10.14	3/10.30
Hg,S,N,01-3 anisotrop, Cl-6 isotrop			
Hq,S,N,01-3,Cl-6 anisotrop, block-matrix	3/ 6.29	3/ 5.23	2/ 5.41
Hg,S,N,01-3,Cl-6, w anisotrop, block-matrix	3/ 5.91	4/ 5.14	
Hq,S,N,01-3,Cl-6, w anisotrop, H-Atome isotrop			3/ 2.96
block-matrix			3/ 2.74

Bei Einführung anisotroper Temperaturparameter für die Kohlenstoffatome mußten wegen der großen Parameterzahl für die weiteren Verfeinerungszyklen blockdiagonale Matrizen verwendet werden. Nach der Verfeinerung sämtlicher Parameter wurde versucht eine Wichtungsfunktion einzuführen; dies führte auch nach mehreren Versuchen nicht zu akzeptablen Ergebnissen und wurde aus Gründen der Rechenzeitkosten abgebrochen. Bei der Verbindung $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zeigte eine letzte Differenzfouriersynthese eindeutig die Lage sämtlicher Wasserstoffatome. Diese wurden nochmals durch drei Block-Matrix-Least-Squares-Cyclen verfeinert, wobei für die Ringkohlenstoffe und die H-Atome der H_2O -Moleküle ein C-H-Abstandsintervall von 109 pm bzw. ein O-H-Abstandsintervall von 96 pm mit einer Abweichung von 2 pm für die Verfeinerungszyklen vorgegeben wurde. Abschließend sollte eine Fouriersynthese Aufschluß über vorhandene Restelektronendichte geben, die folgende Werte ergab:

Verbindung	Elektronen ⁺⁾
$\text{Hg}_2(\text{ms})_2$	1.6
$\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.6
$\text{Hg}_2(\text{ss})_2$	2.1

⁺⁾ Die Angabe der Restelektronen bezieht sich auf die Peakhöhe der Hg-Lage (= 80 Elektronen).

In jedem Fall finden sich diese Restelektronendichten in der Nähe der Hg-Atomlagen.

4.1.3.2.3 Strukturbeschreibungen

In der nachfolgenden Diskussion werden Temperaturparameter angegeben, die folgendermaßen definiert sind:

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^{*}b^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{23}klb^{*}c^{*})]^{95}.$$

Wasserstoffbrückenbindungen werden, in Anlehnung an eine statistische Auswertung von Wasserstoffbrücken in organischen Molekülen durch KULESHOVA und ZORKII⁹⁶, auf der Basis von je ca. 1000 Meßwerten für O-H...O- und N-H...O-Brücken bis zu einem N-O-Abstand von 310 pm (für O-H...N-Brücken bis 300 pm) und einem O-O-Abstand von 290 pm diskutiert. In der zitierten Arbeit ergeben sich aus einer Gauss'schen Verteilung folgende mittleren Abstände:

N-H...O	289(14) pm;
O-H...N	279(10) pm;
O-H...O	272(15) pm.

4.1.3.2.3.1 Beschreibung der Struktur des $\text{Hg}_2(\text{ss})_2$

Die Atom- und Temperaturparameter sowie die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel sind in Tabelle 10 und 11 zusammengefaßt.

Orts- und Temperaturparameter der Atome des $\text{Hg}_2(\text{ss})_2$ mit Standardabweichungen
alle Werte $\times 10^4$

Atom	x	y	z	u11	u22	u33	u23	u13	u12
Hg	293(1)	1254(1)	828(1)	247(3)	698(4)	484(4)	-124(3)	121(2)	-5(3)
S	1046(2)	4722(7)	4901(4)	182(14)	534(23)	610(24)	-27(19)	60(15)	3(15)
N	947(5)	3069(21)	2391(9)	234(46)	550(68)	351(54)	-59(51)	109(42)	48(48)
O1	656(5)	3181(23)	3997(8)	245(44)	1053(86)	365(50)	-56(57)	95(39)	-111(53)
O2	829(5)	5420(25)	615(10)	290(49)	1272(99)	647(66)	399(70)	208(48)	-34(60)
O3	1023(6)	6214(23)	4556(16)	345(60)	559(75)	1909(98)	395(87)	61(76)	-56(58)
C1	1695(6)	2399(25)	3064(10)	212(54)	567(75)	238(56)	-35(54)	79(46)	35(53)
C2	2176(7)	3838(25)	3154(11)	296(59)	514(75)	406(67)	-28(61)	141(53)	-88(57)
C3	2878(7)	3208(26)	3799(12)	236(58)	471(76)	489(74)	11(64)	70(55)	-54(57)
C4	1930(6)	3834(25)	5691(11)	152(51)	545(75)	361(62)	76(58)	78(47)	-3(51)
C5	2416(7)	5286(26)	5762(12)	314(61)	536(80)	520(75)	139(64)	207(57)	140(59)
C6	1873(7)	415(28)	3582(13)	268(63)	639(87)	542(78)	141(71)	181(59)	25(63)

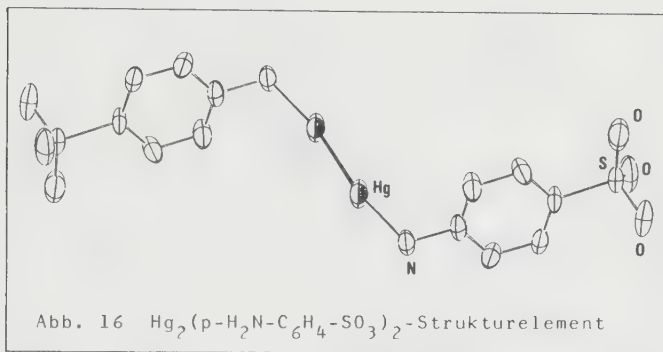
Tabelle 10 Orts- und Temperaturparameter von $\text{Hg}_2(\text{ss})_2$

Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad)		Hg ₂ (ss) ₂
Hg-Hg 250.0(1)	N -C1 148(1)	S -01 144(1)
Hg-N 218(1)	C1-C2 137(2)	S -02 143(1)
Hg-01 267(1)	C2-C3 139(1)	S -03 141(2)
Hg-02 292(1)	C3-C4 138(2)	S -C4 177(1)
(Hg-02 299(1)) ⁺	C4-C5 140(2)	
	C5-C6 142(2)	
	C6-C1 135(2)	
mittlerer C-C-Abstand 139 pm		
Hg-Hg-N 170.7(3)	N -C1-C2 118.6(12)	C4-S-01 106.0(6)
Hg-Hg-01 110.7(2)	N -C1-C6 118.2(9)	C4-S-02 106.9(6)
Hg-Hg-02 116.2(2)	C6-C1-C2 123.1(9)	C4-S-03 107.7(6)
(Hg-Hg-02 87.9(3)) ⁺	C1-C2-C3 118.3(13)	01-S-02 110.0(6)
N -Hg-01 77.5(3)	C2-C3-C4 119.7(10)	02-S-03 111.9(8)
N -Hg-02 66.4(4)	C3-C4-C5 122.2(9)	01-S-03 113.9(9)
01-Hg-02 94.3(3)	C3-C4-S 120.9(7)	Hg-01-S 107.7(4)
	C5-C4-S 116.9(11)	Hg-02-S 113.4(8)
	C4-C5-C6 116.6(13)	Hg-N-C1 113.1(8)
	C5-C6-C1 120.0(10)	

Tabelle 11 Interatomare Abstände und Winkel von Hg₂(ss)₂

⁺) die Werte liegen an der Grenze der van-der-Waals-Wechselwirkungen und werden nicht diskutiert

Als wesentliche Struktureinheit läßt sich klar die $\text{Hg}_2(\text{p-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2$ -Gruppe mit der Molekülsymmetrie $\bar{1}$ erkennen (Abb. 16).



Jedes Hg-Atom der Hg_2 -Hantel ist in typischer Weise an ein N-Atom kovalent gebunden. Mit den Werten $d_{\text{Hg-N}}$: 218 pm und $\angle\text{HgHgN}$: 170.7° reiht sich die Verbindung in die Kategorie der unter 3.1 diskutierten Addukte mit sp-hybridisiertem Quecksilber ein. Erweitert man die Betrachtung auf die effektive Koordinationssphäre des Hg, finden sich bis 300 pm drei weitere Kontakte zu O-Atomen zweier zusätzlicher Ligandenmoleküle (Abb. 17).

Für das Ligandenmolekül ergibt sich somit eine positive Formalladung am N und eine negative Formalladung für die SO_3 -Gruppe. Verglichen mit dem freien Liganden ist also formal ein H-Atom der NH_3^+ -Gruppierung durch Hg ersetzt. Die Bindungsabstände und -winkel innerhalb des koordinier-

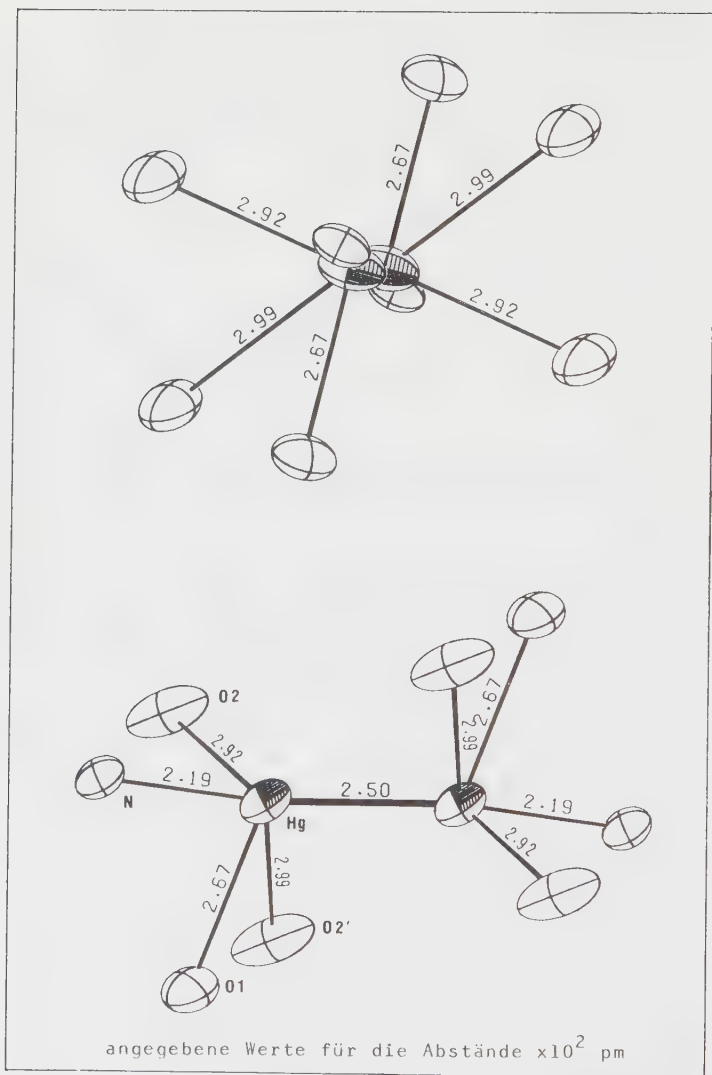


Abb. 17 Koordinationspolyeder für Hg in $\text{Hg}_2(\text{ss})_2$

ten Sulfanilataniens zeigen keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zu den Strukturdaten des Sulfanilsäuremonohydrats⁷⁴. Die Ringkohlenstoffe, S- und N-Atome liegen annähernd in einer Ebene. Die Abweichungen von einer besten Ebene sind in Tabelle 12 angegeben.

Tabelle 12

Ebenengleichung für die Ringatome:

$$0.4117X - 0.4142Y - 0.8117Z = 0$$

bezogen auf ein kartesisches Referenzsystem in Å nach:

$$X = x_a + z_c \cdot \cos \beta$$

$$Y = y_b$$

$$Z = z_c \sqrt{1 - \cos^2 \beta}$$

und den Ringschwerpunkt (in Gittereinheiten: $x = 0.2397$, $y = 0.1761$, $z = 0.3705$) als Nullpunkt.

Abweichungen von der besten Ebene in pm:

Atom	C1	C2	C3	C4	C5	C6	S	N
Abweichung	1.2	-0.2	-2.2	-0.3	-1.6	-0.8	2.6	1.4

Die symmetrieäquivalenten Ringebenen sind nicht alle parallel angeordnet; der Schnittwinkel nichtparalleler Ringebenen beträgt 47.6° . Der kürzeste intermolekulare C-C-Abstand hat einen Wert von 363 pm. Ebenso sind die Hg₂-Hanteln unter einem Winkel von 78° gegeneinander verkippt. Unter Berücksichtigung des Hg-N- und der drei Hg-O-Kontakte erkennt man aus der Projektion der Elementarzelle auf die

ac-Ebene (Abb. 18) einen schichtartigen Aufbau. Die einzelnen Schichten liegen dabei parallel zur $(10\bar{1})$ -Ebene. Die Verknüpfung innerhalb einer Schicht hat blattartigen Charakter (Abb. 19). Betrachtet man nur den Hg-N- und den kürzesten Hg-O-Kontakt, so ist eine Hg_2 -Hantel über vier Ligandenmoleküle mit vier weiteren Hg_2 -Hanteln verknüpft.

Wie in der Kristallstruktur des freien Liganden existiert im vorliegenden Addukt ein ausgeprägtes System von Wasserstoffbrückenbindungen. Wie man aus Abb. 18 und 19 erkennt, sind zwei benachbarte Sulfanilationen so gepackt, daß NH_2 - und SO_3 -Gruppen aufeinander zeigen. Daraus resultieren im zu diskutierenden Bereich (siehe 4.1.3.2.3) drei Wasserstoffbrückenbindungen:

N-01 285(1) pm; N-02 286(2) pm und N-01' 306(1) pm.

Bis 389 pm bestehen keine weiteren Kontakte. Innerhalb der Blattverknüpfung erkennt man die N-02-Brücken (in Abb. 18 und 19 gestrichelt) und die schwachen N-01'-Wechselwirkungen (in Abb. 18 und 19 punktiert). Die Schichten werden untereinander durch die N-01-Brücken fixiert (in Abb. 18 gestrichelt). Das Atom 03 wird nicht über Wasserstoffbrücken gebunden.

Charakteristisch für die Packung der Gesamtstruktur ist die Ausbildung von Hg_2 -Hantelschichten parallel (100) , alternierend mit Schichten, gebildet aus Ligandenmolekülen.

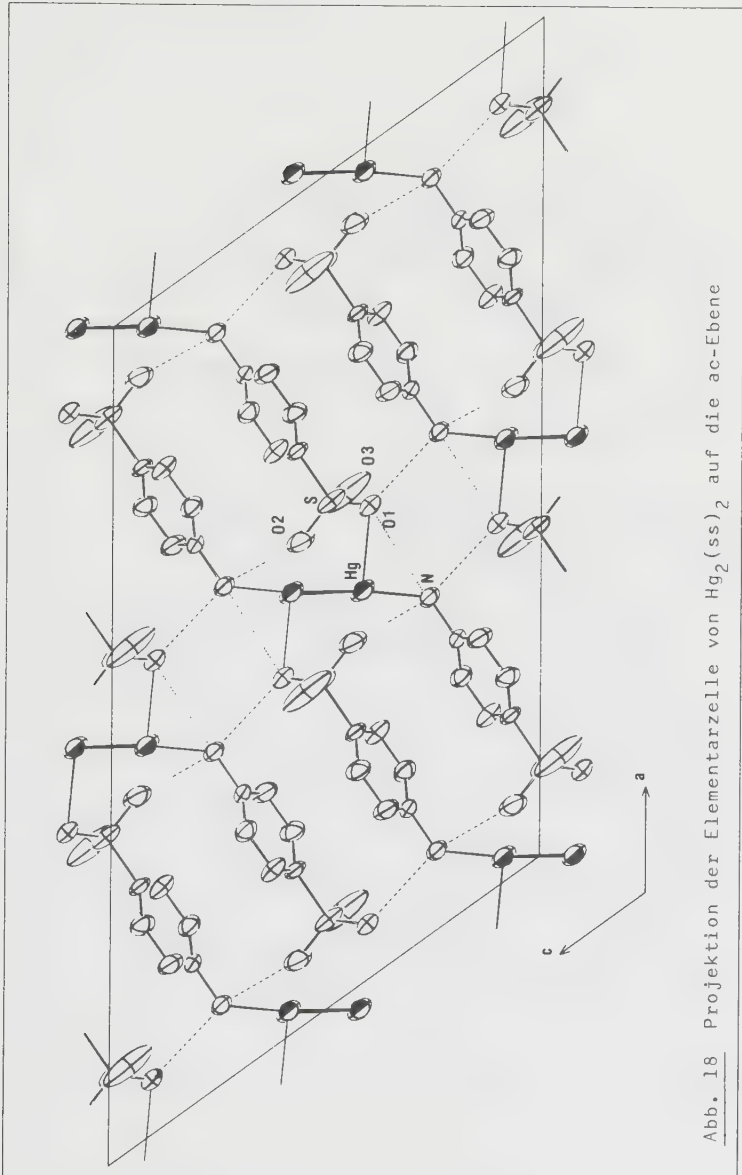
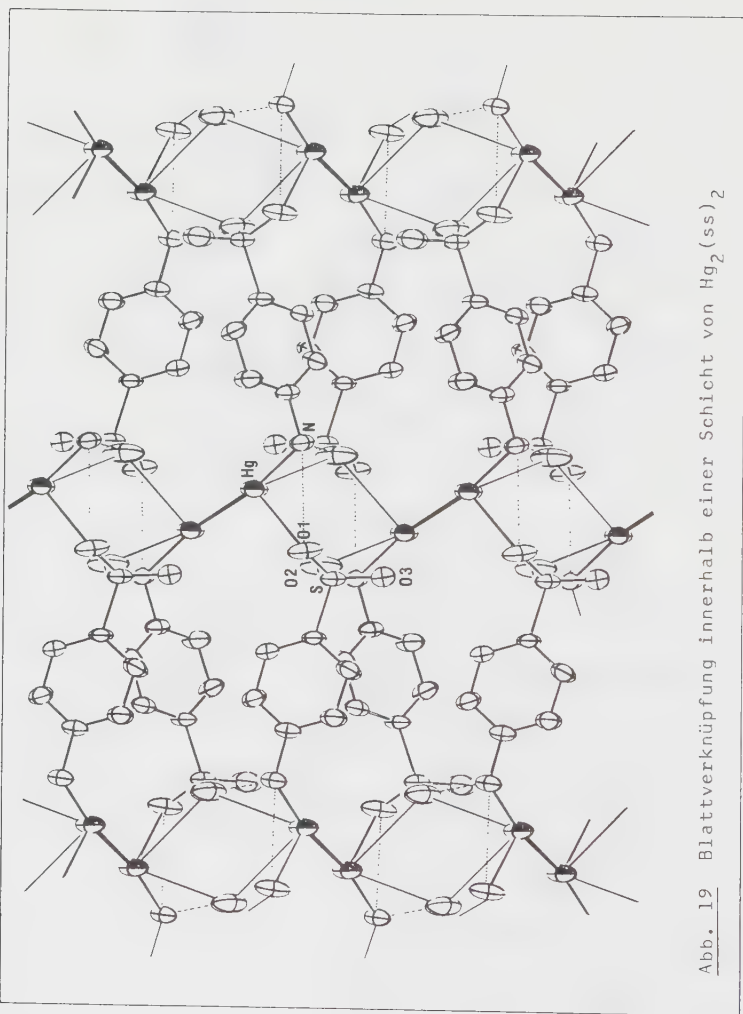


Abb. 18 Projektion der Elementarzelle von $\text{Hg}_2(\text{ss})_2$ auf die ac -Ebene



4.1.3.2.3.2 Beschreibung der Struktur des $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Wie aus Tabelle 14 ersichtlich ist, zeigt das Bindungsverhalten der Metanilsäure keine entscheidenden Unterschiede zur Sulfanilsäure. Die $\text{Hg}_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2$ -Gruppe ist auch hier das dominierende Strukturelement. Neben der kovalenten, annähernd linearen Hg-N-Bindung wird die effektive Koordination des Quecksilbers durch ein O-Atom eines benachbarten Ligandenmoleküls und ein O-Atom eines Wassermoleküls mit identischen Hg-O-Abständen ($d_{\text{Hg-Ol}}$: 271.1 pm; $d_{\text{Hg-Ow}}$: 271.5 pm) vervollständigt. Der nächste Hg-O-Abstand liegt bei 305 pm und ist daher nicht mehr zu den van-der-Waals-Kontakten zu zählen. Die ursprüngliche Geometrie der Metanilsäure bleibt im koordinierten Metanilation erhalten. Sogar die ungewöhnliche Lage einer S-O-Bindung in der Ringebene der Metanilsäure findet sich annähernd in der vorliegenden Struktur wieder. Die Parameter der Ringebene und die Abweichungen von dieser Ebene sind unter Verwendung derselben Konventionen wie in Tab. 12 in Tab. 17 wiedergegeben. Daraus ist zu entnehmen, daß nur geringe Abweichungen auftreten.

Der Schnittwinkel nichtparalleler Ringebenen liegt bei $66,4^\circ$; als kürzesten intermolekularen C-C-Abstand errechnet man 350 pm. Die Hg_2 -Hanteln sind gegeneinander um 68° verkippt.

Orts- und Temperaturparameter der Atome des $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Standardabweichungen
 alle Werte $\times 10^{-4}$

Atom	x	y	z	u11	u22	u33	u23	u13	u12
Hg	4717(1)	8885(1)	4066(1)	344(1)	310(1)	357(1)	-90(1)	159(1)	-9(1)
S	1913(1)	7331(2)	4040(1)	305(7)	293(7)	263(7)	4(6)	120(6)	17(6)
N	715(4)	2189(7)	2725(5)	291(19)	314(21)	276(19)	-2(18)	124(16)	-37(18)
O1	3099(4)	6746(6)	4647(5)	251(16)	384(20)	415(20)	27(18)	143(16)	66(17)
O2	1921(5)	8677(7)	3044(5)	681(23)	365(20)	351(19)	91(17)	272(18)	127(19)
O3	1122(4)	5891(7)	3576(5)	448(21)	554(23)	434(20)	-198(20)	173(18)	-65(20)
Ow	3424(6)	3120(7)	4694(5)	844(26)	406(22)	370(21)	-4(19)	50(21)	140(22)
C1	227(5)	8498(8)	6815(5)	248(20)	244(21)	212(19)	51(18)	73(17)	39(18)
C2	565(5)	7652(8)	5790(6)	261(20)	259(21)	240(20)	22(18)	65(17)	16(19)
C3	1450(5)	8374(8)	5341(6)	313(21)	280(22)	241(20)	7(19)	82(18)	14(19)
C4	2977(5)	4881(9)	9091(6)	286(21)	350(23)	345(22)	-40(21)	89(19)	71(20)
C5	1675(6)	687(9)	6927(6)	356(23)	360(23)	301(22)	-108(21)	42(20)	-68(21)
C6	781(5)	11(9)	7390(6)	346(22)	333(23)	232(20)	-41(19)	59(19)	16(20)

Tabelle 13

Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ohne Berücksichtigung der H-Atome)		
Hg-Hg 252.2(1)	N -C1 143.1(6)	S-01 145.8(4)
Hg-N 220.1(5)	C1-C2 138.8(8)	S-02 145.3(5)
Hg-O1 271.1(4)	C2-C3 137.6(7)	S-03 144.1(5)
Hg-Ow 271.5(6)	C3-C4 138.1(9)	S-C3 177.2(6)
	C4-C5 137.4(8)	
	C5-C6 138.0(8)	
	C6-C1 137.8(9)	
mittlerer C-C-Abstand 138.0 pm		
Hg-Hg-N 172.8(1)	N -C1-C2 120.0(5)	C3-S-01 105.8(3)
Hg-Hg-O1 107.1(1)	N -C1-C6 119.3(5)	C3-S-02 106.7(3)
Hg-Hg-Ow 89.7(1)	C6-C1-C2 120.7(5)	C3-S-03 106.4(3)
N -Hg-O1 79.4(2)	C1-C2-C3 118.6(5)	01-S-02 109.3(3)
N -Hg-Ow 92.8(2)	C2-C3-C4 121.6(5)	02-S-03 115.1(3)
O1-Hg-Ow 95.8(2)	C2-C3-S 120.1(5)	01-S-03 112.9(3)
	C4-C3-S 118.3(4)	Hg-O1-S 113.0(3)
	C3-C4-C5 118.5(5)	Hg-N-C1 117.6(3)
	C4-C5-C6 121.4(6)	
	C5-C6-C1 119.1(5)	

Tabelle 14

Tabelle 15

Orts- und Temperaturparameter der H-Atome des Hg ₂ (ms) ₂ ·2H ₂ O mit Standardabweichungen alle Werte x10 ⁻⁴				
Atom	x	y	z	u
H1n	1272(28)	1243(31)	2560(29)	372(32)
H2n	1150(28)	2987(31)	3266(29)	358(32)
H1o	3286(25)	2831(29)	3746(17)	339(32)
H2o	4056(20)	3954(27)	4839(24)	359(32)
H2	158(26)	6431(24)	5355(27)	302(32)
H4	2251(20)	5414(30)	9425(27)	313(32)
H5	2085(26)	1871(24)	7379(28)	344(32)
H6	490(25)	692(29)	8160(22)	254(32)

Tabelle 16

Abstände (pm) und Winkel (Grad) zu H-Atomen	
N -H1n 102(3)	H1n-N -H2n 107(2)
N -H2n 89(3)	H1o-Ow-H2o 103(2)
Ow-H1o 98(2)	C1 -C2-H2 121(1)
Ow-H2o 97(2)	C3 -C2-H2 120(1)
C2-H2 109(2)	C3 -C4-H4 121(1)
C4-H4 109(2)	C5 -C4-H4 120(1)
C5-H5 107(2)	C4 -C5-H5 121(2)
C6-H6 108(2)	C6 -C5-H5 118(2)
	C5 -C6-H6 121(1)
	C1 -C6-H6 120(1)

Tabelle 17

Ebenengleichung für die beste Ebene durch die C-, S-, N- und H-Atome:

$$0.4930X - 0.5552Y + 0.6699Z = 0$$

Ringschwerpunkt in Gittereinheiten:

$$x = 0.1117; y = 0.8888; z = 0.6118$$

Abweichungen von der besten Ebene in pm:

Atom	C1	C2	C3	C4	C5	C6	S	N
Abweichung	1.1	2.1	-0.1	0.4	0.1	0.6	1.9	-0.9
Atom	H2	H4	H5	H6	O3			
Abweichung	6.4	2.9	-1.6	-4.2	-8.7			

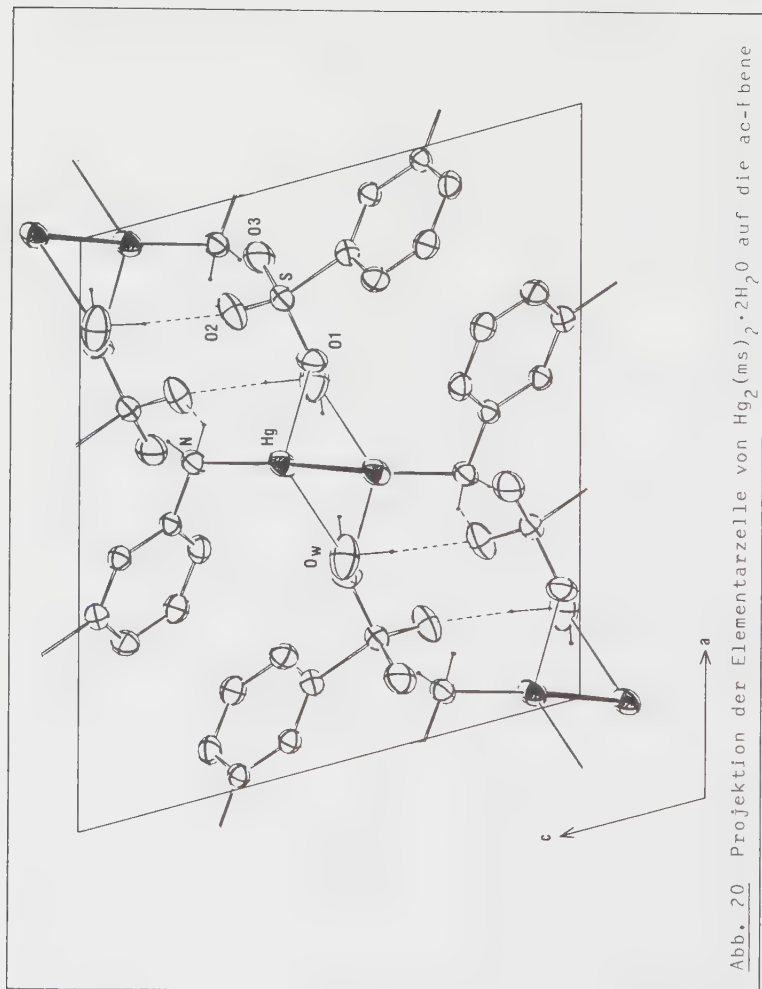
Aus Abbildung 20 und 21 erkennt man wiederum einen schichtartigen Aufbau aus Blattebenen, in denen die $\text{Hg}_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Gruppen untereinander über Hg-O-Kontakte verknüpft werden. Das Blatt wird zusätzlich durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert und zwar zwischen O_w und O1 über H2o mit einer O_w -O1-Entfernung von 277.7(7) pm und einem O_w -H2o-O1-Winkel von $103(1)^\circ$. Abbildung 20 zeigt das Netz der Wasserstoffbrücken, die zwischen verschiedenen Schichten ausgebildet sind:

$$\text{O}_w\text{-H1o-O2 } 147(2)^\circ \quad d_{\text{O}_w\text{-O2}} \quad 278.4(7) \text{ pm};$$

$$\text{N-H2n-O3 } 137(2)^\circ \quad d_{\text{N-O3}} \quad 294.5(8) \text{ pm};$$

$$\text{N-H1n-O2 } 145(2)^\circ \quad d_{\text{N-O2}} \quad 300.5(7) \text{ pm}.$$

Als nächste Abstände findet man für N-O 316 pm und für O_w -O 341 pm.



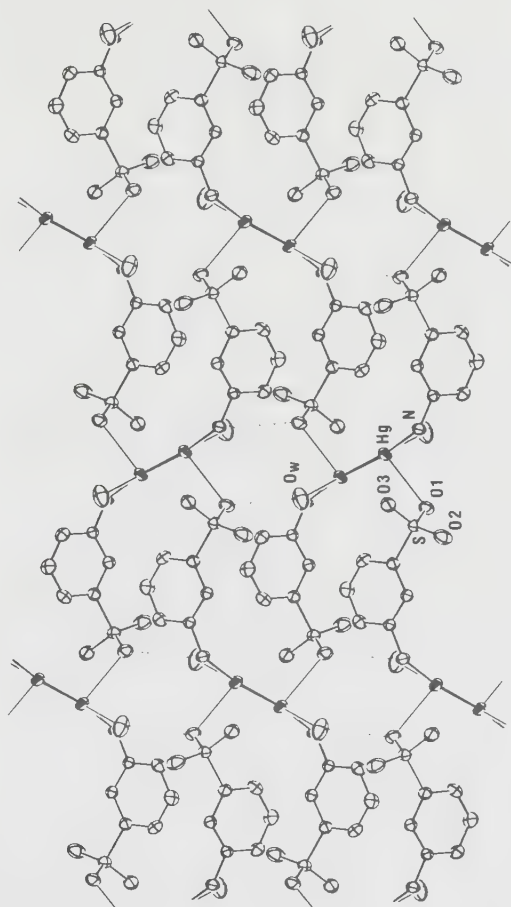


Abb. 21 Blattverknüpfung in $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Projektion auf (101))

Im Ganzen betrachtet sind somit sämtliche O-Atome der SO_3 -Gruppe über Wasserstoffbrücken fixiert.

Die Packung der Gesamtstruktur läßt sich durch Hg_2 -Hantelschichten parallel (101) mit alternierenden Schichten von Ligandenmolekülen beschreiben.

4.1.3.2.3.3 Beschreibung der Struktur des $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$

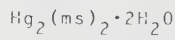
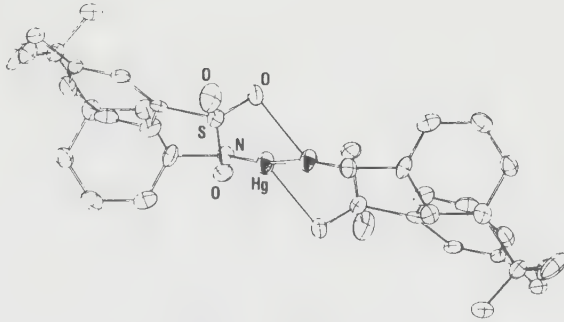
Wie in beiden bereits beschriebenen Strukturen ist das typische Strukturelement auch hier die $\text{Hg}_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2$ -Einheit. Die effektive Koordination wird nur durch eine Hg-N- und eine Hg-O-Bindung gebildet (Tab. 19). Ein weiteres O-Atom liegt mit einem Abstand von 316 pm zum Hg-Atom bereits außerhalb der van-der-Waals-Kontakte und trägt nicht zur effektiven Koordination bei. Beide Hg-Atome, beide N-Atome und beide Ol-Atome des Strukturelements liegen annähernd in einer Ebene. Bindungswinkel und -abstände des Metanilations lassen keine Änderungen, verglichen mit der Metanilsäurestruktur, erkennen. Die Daten der Ringebene und die Abweichungen der einzelnen Atome von einer besten Ebene gehen aus Tabelle 20 hervor. Alle Ringebenen wie auch alle Hg_2 -Hanteln sind jeweils parallel zueinander angeordnet und zeigen damit einen deutlichen Unterschied zu den bereits beschriebenen Strukturen (Abb. 22). Der geringste Abstand zweier paralleler Ebenen ist mit 350 pm geringfügig größer als in der freien Metanilsäure mit 338 pm; die S-O-Bindungsachsen liegen alle außerhalb der

Orts- und Temperaturparameter der Atome des $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$ mit Standardabweichungen alle Werte $\times 10^{-4}$										
Atom	x	y	z	u11	u22	u33	u23	u13	u12	
Hg	695(1)	1048(1)	1644(1)	246(3)	521(4)	362(3)	70(3)	13(2)	-149(2)	
S	7709(3)	1471(5)	4715(5)	181(14)	352(17)	311(16)	177(14)	9(12)	-3(12)	
N	2183(10)	2901(16)	4110(16)	149(39)	302(42)	253(41)	103(35)	48(34)	0(35)	
O1	8792(9)	2849(15)	4711(15)	131(35)	421(42)	457(43)	212(36)	11(33)	-24(33)	
O2	7348(10)	1775(16)	6819(15)	247(39)	554(46)	317(40)	220(36)	16(34)	-16(37)	
O3	8096(11)	9397(15)	3358(16)	369(43)	383(42)	401(42)	203(36)	72(37)	125(36)	
C1	3633(13)	2758(18)	3334(20)	174(44)	242(45)	336(47)	108(39)	-64(40)	-38(39)	
C2	4805(13)	2269(18)	4363(19)	199(44)	251(43)	267(44)	149(37)	0(38)	-4(38)	
C3	6155(13)	2122(18)	3517(20)	194(44)	253(45)	317(46)	97(39)	6(40)	15(39)	
C4	6357(14)	2469(20)	1736(21)	252(47)	364(49)	335(48)	149(41)	15(42)	21(43)	
C5	5135(15)	2902(21)	699(22)	330(50)	411(50)	365(49)	202(42)	-3(44)	-44(45)	
C6	3776(14)	3049(20)	1528(21)	270(48)	342(48)	339(47)	160(41)	13(42)	9(42)	

Tabelle 18

Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad)		Hg ₂ (ms) ₂
Hg-Hg 251.5(1)	N -C1 146(2)	S -01 147(1)
Hg-N 219(1)	C1-C2 139(2)	S -02 144(1)
Hg-01 268(1)	C2-C3 139(2)	S -03 145(1)
	C3-C4 139(2)	S -C3 178(1)
	C4-C5 141(2)	
	C5-C6 140(2)	
	C6-C1 138(2)	
mittlerer C-C-Abstand 139 pm		
Hg-Hg-N 169.6(3)	N -C1-C2 120(1)	C3-S-01 104.1(5)
Hg-Hg-01 107.3(2)	N -C1-C6 118(1)	C3-S-02 108.1(6)
N -Hg-01 81.9(3)	C6-C1-C2 122(1)	C3-S-03 105.8(6)
	C1-C2-C3 117(1)	01-S-02 112.6(5)
	C2-C3-C4 123(1)	02-S-03 113.3(5)
	C2-C3-S 120(1)	01-S-03 112.1(5)
	C4-C3-S 117(1)	Hg-01-S 112.2(4)
	C3-C4-C5 119(1)	Hg-N-C1 112.3(7)
	C4-C5-C6 119(1)	
	C5-C6-C1 120(1)	

Tabelle 19



(Kristallwasser nicht eingezeichnet)

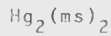
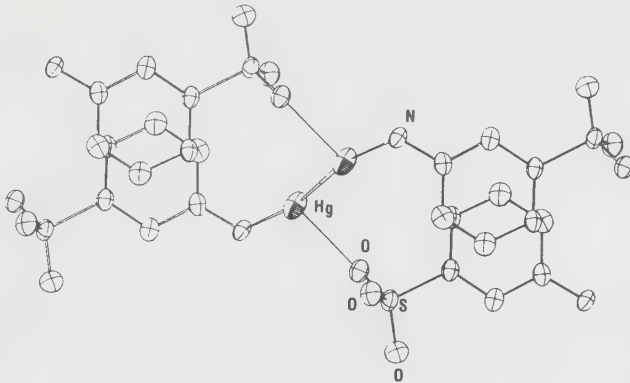


Abb. 22 Die unterschiedliche Anordnung der Ringebenen zueinander

Ringebene. Abbildung 23 zeigt klar den kettenförmigen Aufbau der Gesamtstruktur längs $[100]$. Eine Hg_2 -Hantel ist dabei über eine Hg-N-Bindung und einen Hg-O-Kontakt mit einer weiteren Hantel verbunden. Innerhalb einer Kette bestehen keinerlei Wasserstoffbrückenbindungen, während benachbarte Ketten über Wasserstoffbrücken gegeneinander fixiert sind. In $[011]$ -Richtung benachbarte Ketten werden über N-O1-Brücken ($d_{\text{N-O1}}$: 297(1) pm), in $[010]$ -Richtung benachbarte Ketten über N-O3-Brücken ($d_{\text{N-O3}}$: 294(1) pm) verbunden.

Charakteristisch für die Gesamtstruktur sind Hg_2 -Schichten parallel zur (100)-Ebene mit dazwischenliegenden Ligandenmolekülschichten.

Tabelle 20

Ebenengleichung für die Ringatome:

$$0.1023X + 0.8159Y + 0.5691Z = 0$$

bezogen auf ein kartesisches Referenzsystem in Å nach:

$$X = x \cdot a \cdot \sin \gamma + z \cdot c \cdot (\cos \beta - \cos \gamma \cdot \cos \alpha) / \sin \gamma$$

$$Y = x \cdot a \cdot \cos \gamma + y \cdot b + z \cdot c \cdot \cos \alpha$$

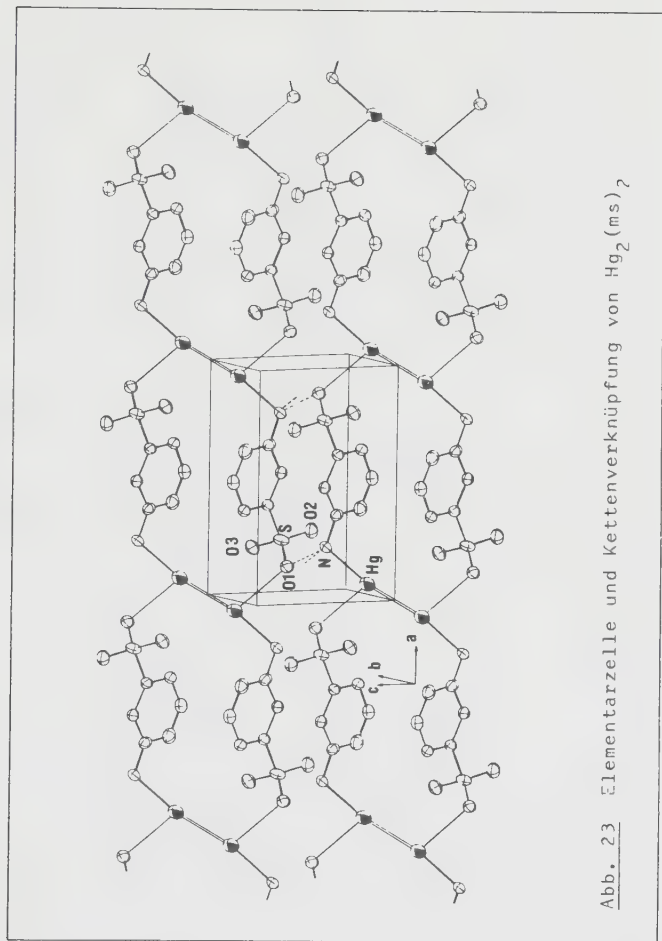
$$Z = z \cdot c \cdot \sqrt{1 + 2 \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma} / \sin \gamma$$

und den Ringschwerpunkt (in Gittereinheiten: $x = 0.4969$;

$y = -0.2493$; $z = 0.3000$) als Nullpunkt

Abweichungen von der besten Ebene in pm:

Atom	C1	C2	C3	C4	C5	C6	N	S
Abweichung	1.4	1.0	0.7	2.4	-1.4	-1.4	-0.7	-2.0



4.1.3.3 Pulvermessungen an $\text{Hg}_2(\text{os})_2$

Wie unter 4.1.3.1 erwähnt, war es auf Grund der mechanischen Instabilität der Einkristalle nicht möglich, Einkristallmessungen an der Verbindung $\text{Hg}_2(\text{os})_2$ durchzuführen. Zur röntgenographischen Charakterisierung kann daher nur das Ergebnis der Pulvermessungen herangezogen werden. Eine eindeutig abgesicherte Indizierung der Guinieraufnahme läßt sich nicht angeben. In Tabelle 21 sind daher nur die d-Werte und die durch Photometrieren ermittelten Intensitäten der ersten 25 Reflexe angegeben.

<u>Tabelle 21</u> Pulverdaten der Verbindung $\text{Hg}_2(\text{os})_2$					
d	I	d	I	d	I
7.88	100	3.97	37	3.00	53
7.02	32	3.92	61	2.94	18
6.27	95	3.87	63	2.82	47
6.21	43	3.61	52	2.80	23
5.77	90	3.52	90	2.73	27
5.30	76	3.48	80	2.68	40
4.95	87	3.45	32	2.66	43
4.55	63	3.28	83		
4.38	65	3.21	47		

4.2 Umsetzungen mit 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-(8.8.8)-hexacosan (Kryptofix^R222)

Umsetzungsversuche mit Kryptofix^R222 und Diquecksilber(I)-lösungen wurden bereits von EDER²⁴ und HOFFMANN⁹⁷ unternommen. EDER versuchte die Darstellung eines Diquecksilber(I)-Addukts durch Vereinigung nichtwässriger Lösungen des stark basischen Kryptofix^R222 mit nichtwässrigen Lösungen von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$. Dabei beobachtete er in jedem Fall Disproportionierung auf Grund zu hoher N-Basizität. Wässrige Lösungen zog er wegen noch höherer Basizität nicht in Betracht.

HOFFMANN führte Leitfähigkeitstitrationen an vorgelegten Hg(I)-perchlorat-Lösungen mit wässrigen Kryptofix^R222-Lösungen durch und leitete daraus das Vorliegen von 1:1-, 3:1- und 6:1-Produkten ab, die er nicht näher charakterisierte. Über beobachtete Disproportionierung berichtet er nicht.

Aus eigener Beurteilung der Versuche von EDER, die nachvollzogen wurden, ergeben sich zwei Aspekte:

- Die effektive Basizität der Ligandenlösung muß durch Zugabe von HNO_3 bzw. HClO_4 vor Zugabe der Hg(I)-Lösung unbedingt erniedrigt werden.
- Als Lösungsmittel muß Wasser verwendet werden, da der Ligand hier in seiner "in-in"-Konformation vorliegt^{81,98}. Die Wahrscheinlichkeit, daß im zweiten Reaktionsschritt
 - bei bereits erfolgter Koordination eines Hg-Atoms -

das zweite Hg-Atom der Hg_2 -Einheit mit dem zweiten N-Atom desselben Ligandenmoleküls in Wechselwirkung tritt, ist bei "in-in"-Konformation erheblich höher als bei "out-out"-Konformation. Außerdem sollte durch erfolgte Koordination des ersten N-Atoms die Basizität des zweiten N-Atoms abgeschwächt sein und dadurch eine mögliche Disproportionierung weniger begünstigt werden.

Mit dieser neuen Strategie wurden in wässriger Lösung sowohl mit $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ als auch mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ Umsetzungen versucht. Die Ligandenlösungen waren vor Vereinigung mit den $\text{Hg}(\text{I})$ -Lösungen unterschiedlich stark durch Zugabe von HNO_3 bzw. HClO_4 angesäuert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Übersicht aufgeführt:

System $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ /Kryptofix^R222 in Wasser:

pH-Wert der Liganden- lösung	Stöchiometrie L / Hg_2^{2+}		
	2 : 1	1 : 1	1 : 2
10.00	A	A	A
7.03	A	A	B
2.83	C	C	C
1.50	C	C	C

A sofortige deutliche Disproportionierung

B Disproportionierung nach wenigen Minuten

C keine erkennbare Reaktion; beim isothermen Verdampfen kristallisieren Gemische von basischen $\text{Hg}(\text{I})$ -nitrat und Kryptofix^R222 aus.

System $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2/\text{Kryptofix}^{\text{R}}222$ in Wasser:

pH-Wert der Liganden- lösung	Stöchiometrie L / Hg_2^{2+}			
	2 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 3
6.10	A	A	A	A
2.65	B	B	B	D
1.50	E	E	E	E
0.80	F	F	F	F

- A sofortige deutliche Disproportionierung
- B Disproportionierung nach wenigen Minuten
- D schwache Trübung; nach einigen Stunden erkennbare Disproportionierung
- E keine sofortige Reaktion; beim isothermen Verdampfen Kristallisation von Nadeln bei gleichzeitiger Disproportionierung nach einem Tag
- F keine sofortige Reaktion; beim isothermen Verdampfen Kristallisation von Nadeln; erkennbare Graufärbung und damit Disproportionierung nach ca. 5 Tagen.

Die im Fall E und F erhaltenen Produkte zeigten identische Guinieraufnahmen und ließen sich C,H,N-analytisch als $\text{Hg}(\text{Kryptofix}^{\text{R}}222)(\text{ClO}_4)_2$ identifizieren. Die beste Kristallinität lieferte die 2:1-Umsetzung ($\text{L}/\text{Hg}_2^{2+}$) mit der Ligandenlösung von pH 0.80. Da es sich um das Quecksilber(II)-Addukt handelte, wurde auf eine Einkristalluntersuchung verzichtet.

Die Ergebnisse lassen folgende Interpretationen zu:

Die effektive Basizität ist bei pH-Werten unter 3

($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$) bzw. 2 ($\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$) genügend erniedrigt. Das Nitration ist so stark koordiniert, daß bei dieser niedrigen Basizität die effektive Donizität des Kryptofix^R222 nicht mehr ausreicht, um eine Verdrängungsreaktion herbeizuführen.

Das Perchloration stabilisiert die Hg_2^{2+} -Einheit unzureichend, wobei eine hohe Bildungskonstante des Hg(II) -Komplexes die Disproportionierung zusätzlich stark begünstigt (vgl. 3.3).

5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Diskussion einer Umwandlung von $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$

Wie unter 4.1.3.2 erwähnt, lagen die Kugeln der Verbindung $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nach Präparation in UHU-plus^R - anstatt in Zaponlack - als $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$ vor. Dieser Befund stützt sich auf röntgenographische Untersuchungen. Für eine eindeutige Absicherung dieser Feststellung sollte folgende Prozedur an einem einzigen Kristall durchgeführt werden:

- 1) Präparation eines Einkristalles in ein Lindemann-Röhrchen und Identifizierung der monoklinen Metrik von $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- 2) Schleifen dieses charakterisierten Einkristalls zur Kugel;
- 3) Überprüfung der Laue-Symmetrie und der monoklinen Metrik nach Präparation in ein Lindemann-Röhrchen;
- 4) Präparation in Zaponlack;
- 5) Überprüfung der Laue-Symmetrie und der Metrik;
- 6) Präparation in UHU-plus;
- 7) Überprüfung der Laue-Symmetrie und Metrik.

Schritt 4 und 5 sollten in einer zweiten Messreihe entfallen.

Die Ausfallquote bei Schritt 2 war so hoch, daß der direkte Beweis nicht geführt werden konnte. Folgende Befunde konnten trotzdem erarbeitet werden:

- Überspringt man Schritt 2, läßt sich keine Änderung der Laue-Symmetrie und der Metrik beobachten (bestätigt an 4 Einkristallen).
- Schleift man nichtcharakterisierte Kristalle - unter Auslassung von Schritt 1 - zu Kugeln, findet man bei Präparation in Lindemann-Röhrchen oder Zaponlack monokline Symmetrie und Metrik (bestätigt an 7 Kugeln), bei Präparation in UHU-plus^R triklone Symmetrie und Metrik (bestätigt an 3 Kugeln).

Die Prozedurschritte 4-5-6-7 an einem vorher nicht charakterisierten, zur Kugel geschliffenen Kristall durchzuführen mißlang, da die Kugeln mechanisch sehr instabil waren. Die Reflexqualität der Kugeln mit trikliner Symmetrie war in jedem Fall nur mäßig. Mit dem besten Datensatz einer, durch Präparation in UHU-plus^R gewonnenen Kugel der Zusammensetzung $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$, war eine Parameterverfeinerung nur bis zu einem R-Wert von 12 % möglich, während ein Datensatz eines direkt in Lösung triklin kristallisierten Linkristalls einen R-Wert von 5.1 % ergab.

Pulveraufnahmen waren zur Verfolgung einer Umwandlung wegen zu geringer Unterschiede in den d-Werten und Intensitäten ungeeignet. Es kann somit nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden, daß beide Verbindungen bei der Darstellung gleichzeitig entstehen. Andererseits läßt - wie nachfolgend diskutiert wird - die Ähnlichkeit der beiden Kristallgitter eine Umwandlung plausibel erscheinen.

Zur übersichtlichen Beschreibung der zu betrachtenden Atomlagen soll in Analogie zum Programmsystem ORTEP⁹⁹ folgende Definition eingeführt werden:

Auf die in der Atomparameterliste angegebene Atomlage (x,y,z) werden die Translationen t_a (längs a), t_b (längs b) und t_c (längs c) nach Durchführung der Symmetrieoperation s_i angewandt. Die Lage eines Atoms X läßt sich damit bezogen auf den Ursprung der Elementarzelle durch folgende Kurzschreibweise angeben:

$$X \ t_a \ t_b \ t_c \ s_i \ .$$

Für die vorliegenden Gittertypen gelten dabei nachstehende Symmetrieoperationen:

s_i	P $\bar{1}$	s_i	P $2_1/n$
1	x, y, z	1	x, y, z
2	-x, -y, -z	2	0.5+x, 0.5-y, 0.5+z
		3	-x, -y, -z
		4	0.5-x, 0.5+y, 0.5-z

Z. B. hätte die vom Ursprung der Elementarzelle (x=0, y=0, z=0) über die Raumdiagonale der Zelle erreichbare Ecke der Elementarzelle (x=1, y=1, z=1) die Kurzschreibweise: U1111 (U als Symbol für Ursprung).

Zur Aufklärung des Umwandlungsmechanismus soll als erstes das Lagemuster der Hantelschwerpunkte in der triklinen

Verbindung mit möglichst geringen Abweichungen in der monoklinen Zelle ermittelt werden. Da die Hg_2 -Hantelschwerpunkte der triklinen Verbindung $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$ mit den Ecken der triklinen Elementarzelle zusammenfallen, ist damit die relative Lage der triklinen Zelle in der monoklinen Zelle festgelegt. Ausgehend vom Schwerpunkt Sp0001 werden dazu für beide Gitter alle nächsten Nachbarschwerpunkte im gesamten Raum betrachtet (Tab. 22).

Vier Bedingungen müssen im Hinblick auf die Umwandlung erfüllt werden:

- 1) möglichst geringe Änderung der relativen Lagen der Hg_2 -Hantelschwerpunkte zueinander;
- 2) Erhöhung der Dichte bei der Umwandlung ($d(\text{Hg}_2(\text{ms})_2)$: 2.86 g/cm^3 ; $d(\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$: 2.81 g/cm^3);
- 3) Überführung der blattartigen Verknüpfung in eine kettenartige;
- 4) Öffnen und Schließen möglichst weniger Bindungen.

Die Kettenverknüpfung der Hg_2 -Hanteln in der triklinen Verbindung verläuft längs a (Abb. 23); d. h. von Hg0001 nach Hg1001 und von Hg0002 nach Hg1002 . Der Abstand der zugehörigen Schwerpunkte Sp0001 und Sp1001 voneinander beträgt 931.1 pm . Dieser Abstand läßt sich am besten mit dem Schwerpunktsabstand 965.7 pm der monoklinen Verbindung korrelieren - bei gleichzeitiger Erfüllung von Bedingung 2 (geringes Schrumpfen der Schwerpunktsabstände zur Dichteerhöhung).

Tabelle 22 Abstände der Hg_2 -Hantelschwerpunkte (Sp) zueinander

$\text{Hg}_2(\text{ms})_2$ P I	$\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ P 2 ₁ /n
von Sp 0 0 0 1 (x=0, y=0, z=0) zu Schwerpunkt Abstand/pm	von Sp 0 0 0 1 (x=0.5, y=1.0, z=0.5) zu Schwerpunkt Abstand/pm
Sp 0 0 1 1 698.5 (c)	Sp 0 1 0 1 758.8 (→b)
Sp 0 0-1 1 698.5	Sp 0-1 0 1 758.8
Sp 0 1 0 1 734.7 (b)	Sp 0 2 0 2 777.0
Sp 0-1 0 1 734.7	Sp 0 1 0 2 777.0
Sp 0 1 1 1 772.8	Sp-1 2-1 2 777.0
Sp 0-1-1 1 772.8	Sp-1 1-1 2 777.0 (→c)
Sp 1 0 0 1 931.1 (a)	Sp 0 2-1 2 965.7
Sp-1 0 0 1 931.1	Sp 0 1-1 2 965.7
Sp 1 0 1 1 1137.5	Sp-1 2 0 2 965.7 (→a)
Sp-1 0-1 1 1137.5	Sp-1 1 0 2 965.7
Sp 1-1 0 1 1149.4	Sp 0 0 1 1 1034.5
Sp-1 1 0 1 1149.4	Sp 0 0-1 1 1034.5
Sp 1 0-1 1 1189.9	Sp 1 0 0 1 1194.4
Sp-1 0 1 1 1189.9	Sp-1 0 0 1 1194.4
Sp 1-1-1 1 1199.8	Sp 0 1 1 1 1283.0
Sp-1 1 1 1 1199.8	Sp 0 1-1 1 1283.0
	Sp 0-1 1 1 1283.0
	Sp 0-1-1 1 1283.0

Unter der Voraussetzung, daß diese Richtung mit der Achse der neu zu bildenden Kette zusammenfällt, bleiben - wie später beschrieben wird - alle Hg-N-Bindungen erhalten und nur jede zweite Hg-O-Bindung muß geöffnet werden (vgl. Bedingung 4). Zum Schwerpunkt Sp0001 gehören Hg0001 und Hg1213. Hg1213 ist über das N-Atom eines Ligandenmoleküls bereits mit dem Hg-Atom Hg0014 (über ein O-Atom der SO_3 -Gruppe) verknüpft. Hg0014 bildet zusammen mit Hg-1202 den Schwerpunkt Sp-1202, der von Sp0001 965,7 pm entfernt liegt. Diese Blickrichtung von Sp0001 nach Sp-1202 zeigt bereits eine Verknüpfung, die zur Kettenverknüpfung notwendig ist und soll daher der a-Achse im triklinen System entsprechen. Mit dieser Zuordnung sind gleichzeitig die Bedingungen 1 - 4 erfüllt. In Abb. 24 ist diese Blickrichtung für das trikline Gitter, in Abb. 25 für das monokline Gitter dargestellt (es sind jeweils nur einige Hg_2 -Hanteln eingezeichnet). An Hand dieser Projektionen läßt sich eine mögliche Zuordnung der triklinen b- und c-Achse vermuten: Abstand Sp0001 - Sp0101 (monoklin) = b-Achse (triklin), Abstand Sp0001 - Sp-11-12 (monoklin) = c-Achse (triklin). Zum Vergleich sind Abb. 24 und 25 in der entsprechenden Lage zueinander angeordnet.

Da im triklinen System alle Hanteln parallel liegen, müssen sich bei der Umwandlung die monoklinen Hg_2 -Hanteln abwechselnd gegen und mit dem Uhrzeigersinn verdrehen (Abb. 24 und 25). Dabei müßten die Ringebenen der Liganden ebenfalls parallel zueinander ausgerichtet werden unter

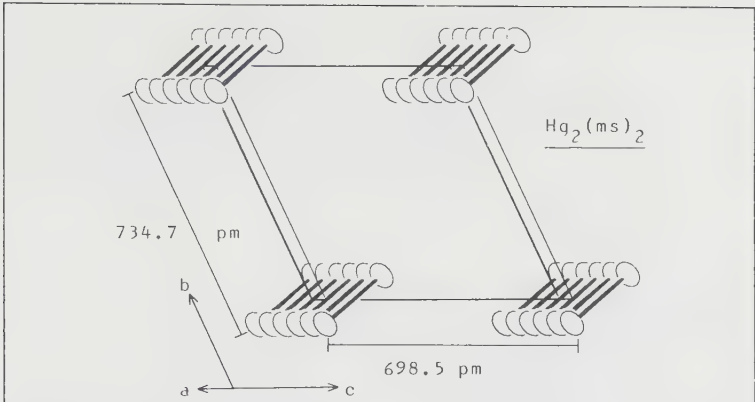


Abb. 24 Anordnung der Hg_2 -Hanteln beim Blick längs $[100]$

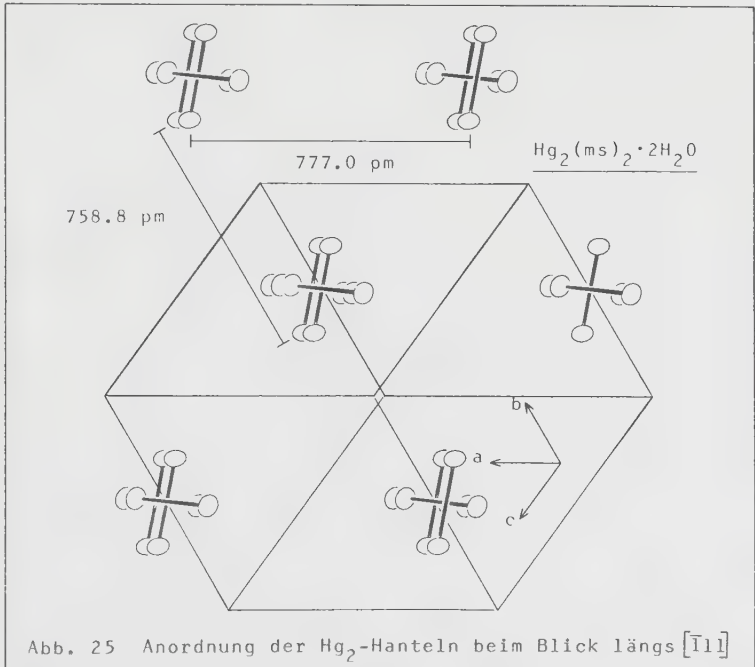


Abb. 25 Anordnung der Hg_2 -Hanteln beim Blick längs $[111]$

Ausbildung der kettenartigen Verknüpfung.

Abbildung 26 und 27, bzw. die nahezu identischen, aber stark abstrahierten Abbildungen 28 und 29 sollen diese Bewegungen verdeutlichen. Die Kristallwassermoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 27 und 29 nicht eingezeichnet.

Wie Abbildung 28 zeigt, wird die Kette durch zwei Stränge gebildet:

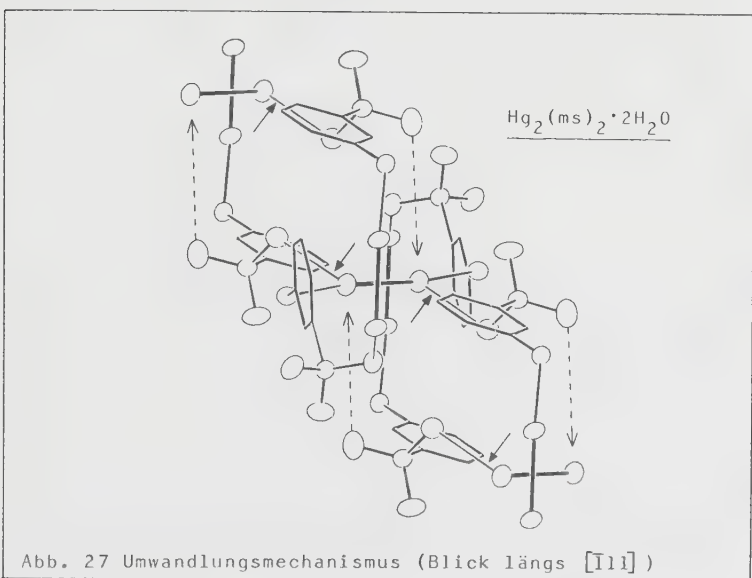
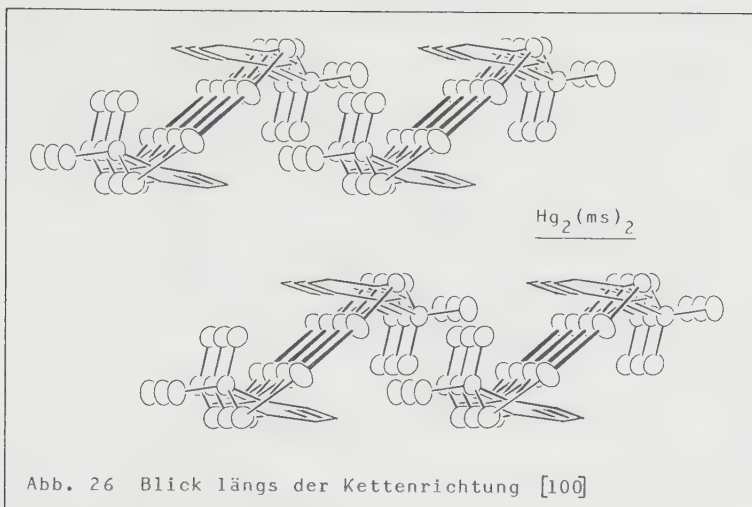
$\text{Hg2-N-S-O-Hg1-N-S-O-Hg3}$ und $\text{Hg2'-O-S-N-Hg1'-O-S-N-Hg3'}$.

Versucht man diese Stränge in Abb. 29 aufzubauen, findet man bereits folgende Fragmente:

$\text{Hg2-N-S-O''//Hg1-N-S-O-Hg3}$ und $\text{Hg2'-O-S-N-Hg1'//O'-S-N-Hg3'}$.

Werden nun zwischen Hg1 und O'' und zwischen Hg1' und O' koordinative Bindungen geschlossen, ist die Kette vollständig. Diese beiden O-Atome sind zu zwei SO_3 -Gruppen gehörig, die über andere O-Atome an Hg-Atome bereits koordiniert sind. Folglich müssen diese beiden Bindungen geöffnet werden. Die zu öffnenden Bindungen sind in Abbildung 27 mit Pfeil gekennzeichnet ($\longrightarrow$), die zu schließenden Bindungen sind gestrichelt gezeichnet ($\text{----}\rightarrow$).

Um die richtige Geometrie der Kette zu erhalten, müssen sich die Hanteln und die Ringebenen - wie bereits erwähnt - jeweils zueinander parallel ausrichten. Hantel 1 kippt dazu um ca. 45° gegen den Uhrzeigersinn, Hantel 2 und 3 kippen im Uhrzeigersinn. Aus Abbildung 27 läßt sich erkennen, daß die Bewegung der Hg-Atome in Richtung der zu



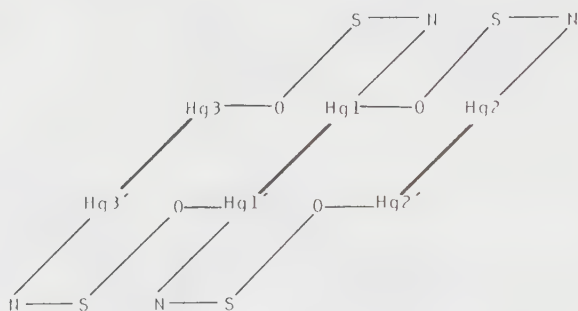


Abb. 28 Ausschnitt aus der Kette in $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$

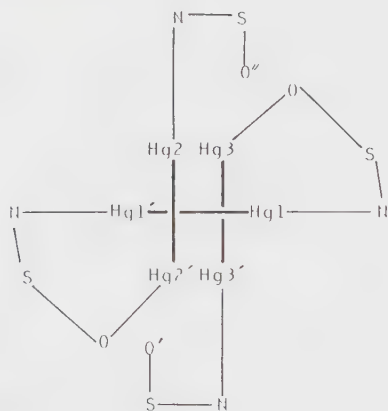


Abb. 29 Lage der Kettenfragmente in $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

schließenden Bindungen abläuft (Hgl bewegt sich in Richtung O'' , Hgl' bewegt sich in Richtung O'). Es ist außerdem leicht einzusehen, daß bei Kippung der Hanteln gleichzeitig ein paralleles Ausrichten der Ringebenen erfolgen kann.

Die während der Umwandlung abgespalteten Wassermoleküle finden zur Diffusion nach außen Kanäle senkrecht zur Projektionsebene der Abbildung 27 vor (vgl. Abb. 27).

Betrachtet man die gesamte Umwandlung, so sind folgende Veränderungen in den Kristallstrukturen notwendig:

- die Hälfte der koordinativen Hg-O-Bindungen muß geöffnet und neu geschlossen werden - die kovalenten Hg-N-Bindungen bleiben unberührt;
- die Hg_2 -Hanteln kippen um ca. 45° abwechselnd im und gegen den Uhrzeigersinn, gleichzeitig richten sich die Ringebenen parallel aus;
- Kristallwasser muß abgespalten werden und diffundiert in vorhandenen Kanälen nach außen.

Tabelle 23 gibt die korrespondierenden Richtungen der monoklinen und triklinen Zelle wieder. Der ebenfalls in Tabelle 23 aufgeführte Vergleich, der sich daraus ergebenen Abstände und Winkel, die zueinander in Beziehung stehen, zeigt nur eine starke Abweichung:

der Winkel γ der triklinen Zelle (86.66°) müßte aus einem Winkel von 66.87° gebildet werden. Die dabei auf-

Tabelle 23 Korrelation der Richtungen im monoklinen und triklinen Gitter	
Richtung im monoklinen Gitter	Richtung im triklinen Gitter
$\begin{bmatrix} \bar{1} & 1 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$
$\begin{bmatrix} \bar{1} & \bar{1} & \bar{1} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
Veränderungen der Abstände und Winkel:	
monoklines Gitter	triklines Gitter
965.7 pm	931.1 pm (= a)
758.8 pm	734.7 pm (= b)
777.0 pm	698.5 pm (= c)
119.23 °	114.65 ° (α)
94.19 °	92.69 ° (= β)
66.87 °	86.66 ° (= γ)
Zellvolumen:	
452 · 10 ⁶ pm	433 · 10 ⁶ pm

tretenden Scherkräfte wären ein Argument gegen eine ein-kristalline Umwandlung. Die geführte Diskussion zeigt deutlich die große Ähnlichkeit beider Strukturen.

5.2 Vergleichende Betrachtung aller untersuchten Strukturen

Wie die Strukturanalysen zeigen, liegen in allen Fällen charakteristische, fast lineare, inversionssymmetrische L-Hg-Hg-L-Einheiten mit nahezu identischen kovalenten Hg-N-Abständen vor. Die Vervollständigung der effektiven Koordination wird durch Hg-O-van-der-Waals-Kontakte erreicht. Eine analoge Baueinheit konnte DÖLLING¹⁰⁰ für das Bis-[pyridin(3)-sulfonato]-diquecksilber(I)-dihydrat finden, allerdings ohne Inversionszentrum, jedoch mit zweizähliger Achse durch den Schwerpunkt der Baueinheit senkrecht zur Hg-Hg-Bindung.

Wie qualitativ aus der Pearson'schen HSAB-Theorie⁶⁴ zu erwarten ist, bildet das Donoratom N die kovalente Bindung aus und nicht der Sauerstoff der SO₃-Gruppe. Im Gegensatz dazu bilden vergleichbare Hg(II)-Verbindungen, z. B. Phenylquecksilber-chinolin-8-olat¹⁰¹ oder andere Phenylquecksilber-oxinate¹⁰², die kovalente Bindung zum Sauerstoff - ebenfalls im Einklang mit der HSAB-Theorie.

Analoge Bindungsverhältnisse sind für die Verbindung Hg₂(os)₂ zu erwarten, bei der spektrometrische Ergebnisse eine etwas stärkere Hg-O-Wechselwirkung vermuten lassen.

Der zweite strukturbestimmende Faktor ist die alternierende Anordnung der SO₃- und NH₂-Gruppen der Baueinheiten. Sie liegen so zueinander, daß eine möglichst große Wechsel-

wirkung über Wasserstoffbrücken erreicht wird. Unter Annahme einer positiven Formalladung am N und einer negativen Formalladung an der SO_3 -Gruppe wird dieser Effekt zusätzlich durch eine anziehende elektrostatische Dipol-Dipol-Wechselwirkung verstärkt.

Aus diesen Wechselwirkungen resultieren die beiden Blattverknüpfungen in $\text{Hg}_2(\text{ss})_2$ und $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und die Kettenverknüpfung in $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$. Vergleicht man die Parameter dieser Wechselwirkungen miteinander, erhält man folgendes Bild (Tab. 24):

Hg-Hg-, Hg-N- und der erste Hg-O-Abstand der drei Verbindungen zeigen kaum Unterschiede. $\text{Hg}_2(\text{ss})_2$ und $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ weisen einen zweiten Hg-O-Kontakt auf (der Wert 299 pm für einen Hg-O-Kontakt von $\text{Hg}_2(\text{ss})_2$ liegt an der Grenze einer van-der-Waals-Wechselwirkung und soll daher nicht diskutiert werden).

Den drei Wasserstoffbrücken in $\text{Hg}_2(\text{ss})_2$ stehen vier im $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und zwei im $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$ gegenüber. In der Verbindung $\text{Hg}_2(\text{ss})_2$ liegt die dichteste Packung der Hg_2L_2 -Einheiten vor. Beim Vergleich einer Schicht des $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 21) und $\text{Hg}_2(\text{ss})_2$ (Abb. 19) wird deutlich, daß die para-Substitution des Phenylrings eine dichtere Packung ermöglicht als die meta-Substitution, die eine größere sterische Hinderung zur Folge hat (vgl. dazu Tab. 24: kürzeste Abstände der Hg₂-Hantelschwerpunkte). In der Blattebene ergibt sich somit eine Aufweitung. Als Ausgleich

Tabelle 24 Vergleich der wichtigsten Parameter der untersuchten Verbindungen			
	$\text{Hg}_2(\text{ss})_2$	$\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Hg}_2(\text{ms})_2$
$d_{\text{Hg-Hg}}$ (pm)	250.0	252.2	251.5
$d_{\text{Hg-N}}$ (pm) /			
$\angle \text{HgHgN}$ (Grad)	218/170.7	220.1/172.8	219/169.6
$d_{\text{Hg-O}}$ (pm) /			
$\angle \text{HgHgO}$ (Grad)	267/110.7	271.1/107.1	268/107.3
	292/116.2	271.5/ 89.7	
	(299/ 87.9) ⁺		
Wasserstoff- brücken			
$d_{\text{N-O}}$ (pm)	285		
	286	294.5	294
	306	300.5	297
$d_{\text{O-O}}$		277.7	
		278.4	
kürzester Abst. zweier Hantel- schwerpunkte (pm)	605.7	758.8	699.1
röntgenograph. Dichte (g/cm^3)	2.89	2.81	2.86

⁺) siehe Tab. 11

für diese geringere Dichte ergeben sich für das meta-substituierte Produkt zwei Möglichkeiten:

- Einbau von Kristallwasser zur Erhöhung der Zahl stabilisierender Bindungen (ein zusätzlicher Hg-O-Kontakt, zwei zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen);
- Übergang zur Kettenstruktur, die eine höhere Dichte und einen höheren Ordnungsgrad ermöglicht.

Die Tatsache, daß $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$ erst kristallisiert, wenn $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bereits vorliegt, läßt vermuten, daß $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$ das thermodynamisch kontrollierte Produkt, $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ das kinetisch kontrollierte Produkt darstellt. Damit müßte die Kristallisation von $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$ - der geordneteren Struktur - eine höhere Aktivierungsenergie besitzen; die Bildung der Hg_2L_2 -Einheiten sollte wegen der geometrischen Identität energetisch gleichwertig erfolgen. Dieser Befund wird durch die röntgenographischen Ergebnisse bestätigt.

Diese Überlegungen lassen für $\text{Hg}_2(\text{os})_2$, das kristallwasserfrei kristallisiert, eine andere Anordnung erwarten. Es könnte einerseits die Bildung intramolekularer Hg-O-Kontakte auftreten, andererseits eine dichtere Packung. Die pyknometrische Dichte liegt aber in derselben Größenordnung der Sulfanil- und Metanilsäure-Addukte, so daß die erstgenannte Möglichkeit wahrscheinlicher wird. Die Kristallmorphologie weist eindeutig auf eine ausgeprägtere Schichtstruktur als bei $\text{Hg}_2(\text{ss})_2$ und $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hin.

Die ermittelten Bindungsparameter fügen sich ausnahmslos in die Systematik der bereits unter 2 diskutierten Kristallstrukturen ein (Diagramm 1 - 3). Die gefundenen kovalenten Bindungen unterstreichen den ausgeprägten linearen Charakter der L-Hg-Hg-L-Einheit und damit den p-Anteil der im Extrem als sp-Hybrid zu formulierenden Bindungsortbitale. Die stabilisierende Koordination der Hg_2 -Hantel durch O-Donatoren hängt in ihrer Zahl sehr wahrscheinlich von energetischen Forderungen der gesamten Kristallstruktur und nicht von der unmittelbaren Umgebung der Hg_2 -Hantel ab. Dieses Postulat begründet sich auf den Vergleich der Hg-N- und Hg-O-Kontakte von $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Hg}_2(\text{ms})_2$. Die Parameter für die Hg-N-Bindungen sind identisch, ebenso für die kürzesten Hg-O-Kontakte (Tab. 24). In $\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ existiert ein zweiter Hg-O-Kontakt mit gleichem Abstand. Zahl und Anordnung stabilisierender koordinativer Bindungen beeinflussen also weder Bindungswinkel noch -abstände der charakteristischen linearen L-Hg-Hg-L-Einheit. Diese Feststellung gilt auf jeden Fall für die im Rahmen dieser Arbeit strukturell untersuchten Verbindungen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Angaben zur Präparation

6.1.1 Ausgangsverbindungen

Hg₂(NO₃)₂·2H₂O: p. a. -Qualität der Fa. Merck, Darmstadt;

Hg₂(ClO₄)₂·4H₂O: Darstellung nach NEWBERY¹⁰³ aus HgO, Hg

und HClO₄;

Orthanilsäure: Fa. Fluka AG, Schweiz;

Sulfanilsäure: Bestände des Instituts für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg (Herkunft unbekannt);

Metanilsäure: Bestände des Instituts für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Erlangen-Nürnberg (Herkunft unbekannt);

Kryptofix^R 222: Fa. Merck, Darmstadt;

Dialyseschlauch: Typ 20/32 Visking der Fa. Roth, Karlsruhe;

Methanol: p. a. -Qualität der Fa. Merck, Darmstadt.

6.1.2 Lösungen

Hg₂(NO₃)₂: Quecksilber(I)nitrat-dihydrat wurde unter Zugabe von metallischem Quecksilber und einiger Tropfen konz. Salpetersäure in Wasser oder Methanol einen Tag lang gerührt. Vor Verwendung der Lösung wurde frisch vom unlöslichen Rückstand abfiltriert.

Verwendete Konzentrationen:

wässrige Lösung: 0.05 - 0.15 mol/l;

methanolische Lösung: 0.05 - 0.10 mol/l.

Hg₂(ClO₄)₂: Quecksilber(I)perchlorat-tetrahydrat wurde unter Zugabe von metallischem Quecksilber und einiger Tropfen Perchlorsäure in Wasser oder Methanol gelöst. Vor Verwendung der Lösung wurde von vorhandenem Rückstand abfiltriert.

Verwendete Konzentrationen:

wässrige Lösungen: 0.2 - 0.4 mol/l

methanolische Lösungen: 0.1 - 0.3 mol/l.

Aminobenzolsulfonsäuren: Nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser wurden gesättigte wässrige Lösungen hergestellt und unverdünnt oder nach Zugabe von Methanol eingesetzt.

Kryptofix^R 222: Es wurden 1 %-ige Lösungen durch Auflösen der Substanz in Wasser hergestellt und eingesetzt.

6.2 Analytik

Hg-Bestimmung: rhodanometrisch nach VOLHARD¹⁰⁴ oder durch Atom-Absorptions-Spektroskopie;

C,H,N-Bestimmung: nach dem bekannten Verbrennungsverfahren unter Verwendung einer Goldpulverfalle wegen des Hg-Gehalts;

Thermogravimetrische Bestimmung von H₂O: erhitzen der Substanz von 20°C auf 250°C im Stickstoffstrom in einem offenen Quarzbehälter unter Verwendung von Al₂O₃ als Referenzsubstanz.

6.2.1 Geräteliste

- Atomabsorptionsspektrometer Modell 400 der Fa. Perkin-Elmer;
- Universalverbrennungsautomat "CHN-Mikro nach Monar" der Fa. Heraeus;
- Thermoanalyzer Modell 429 der Fa. Netzsch.

6.2.2 Analysenergebnisse der dargestellten Verbindungen

		% gefunden	% berechnet
$\text{Hg}_2(\text{os})_2$	Hg	52.3	53.81
	C	19.4	19.33
	H	1.7	1.62
	N	3.7	3.76
$\text{Hg}_2(\text{ss})_2$	Hg	52.3	53.81
	C	19.3	19.33
	H	1.6	1.62
	N	3.7	3.76
$\text{Hg}_2(\text{ms})_2$	Hg	52.6	53.81
	C	19.0	19.33
	H	1.7	1.62
	N	3.7	3.76

		% gefunden	% berechnet
$\text{Hg}_2(\text{ms})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Hg	50.7	51.33
	C	18.8	18.44
	H	2.1	2.06
	N	3.5	3.58
	$\text{H}_2\text{O}^{+})$	3.9	4.60

^{+) thermoanalytisch bestimmt}

6.3 Schwingungsspektrometrische Messungen

Zur Messung der IR-Spektren wurden KBr-Preßlinge aus ca. 2 mg Substanz und 200 mg KBr verwendet; für die Ra-Messungen wurden die Substanzen in Quarzröhrchen abgefüllt. Die verwendeten Geräte:

- IR-Doppelstrahl-Gitterspektrometer Modell 621 der Fa. Perkin-Elmer;
- IR-Spektrometer Modell 580 B der Fa. Perkin-Elmer;
- RAMAN-Spektrometer CARY 82 mit Krypton-Laser Modell 164 und Argon-Laser Modell 165 der Fa. Spectra-Physics.

6.4 Röntgenographische Messungen

Verwendete Geräte:

- Guinier-de-Wolff Kamera der Fa. Nonius (Cu-K_α -Strahlung $\lambda = 154.18 \text{ pm}$)
- modifizierte Guinier-Kamera nach A. SIMON¹⁰⁵ (Cu-K_α -Strahlung $\lambda = 154.056 \text{ pm}$)

- Weissenberg-Kamera der Fa. Nonius (Cu-K _{α} -Strahlung $\lambda = 154.18 \text{ pm}$);
- Präzessions-Kamera der Fa. Stoe (Mo-K _{α} -Strahlung $\lambda = 71.07 \text{ pm}$);
- Automatisches Vierkreisdiffraktometer PW 1100 der Fa. Philips (Ag-K _{α} -Strahlung $\lambda = 55.83 \text{ pm}$).

6.5 Berechnungen

Für die Berechnungen standen die folgenden Großrechenanlagen des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg zur Verfügung:

- Dreifachprozessor TR 440 der Fa. Computergesellschaft Konstanz;
- Computer-System CYBER 173 der Fa. Control Data;
- Computer-System CYBER 845 der Fa. Control Data.

Liste der verwendeten Programme:

- SHELX 76⁹⁵ (Strukturbestimmung);
- ORTEP⁹⁹ (Graphische Darstellung);
- SADIAN¹⁰⁶ (Berechnung von Atomabständen und -winkeln);
- POWDER¹⁰⁷ (Auswertung von Pulveraufnahmen);
- LAZY PULVERIX¹⁰⁸ (Simulation von Pulveraufnahmen);
- LPGTAPE¹⁰⁹ (Korrektur der Diffraktometerdaten);
- RONTGEN¹¹⁰ (Programmprozedur zur Strukturbestimmung und -auswertung).

Meinen besonderen Dank schulde ich folgenden Mitarbeitern des Hauses, durch die die Messungen ermöglicht wurden:

- Herrn B. O'BRIEN für AAS- und IR-Messungen
- Herrn L. BZIRSKY für die Durchführung der CHN-Analysen
- Herrn DR. G. LIEHR für die Diffraktometermessungen
- Herrn H. LUDWIG für die Anfertigung der Röntgenaufnahmen
- Frau M. RAIDEL und Frau C. STANGL für die Ra-Messungen
- Herrn F. SAUERMANN für die Durchführung der Thermoanalysen und für Glasarbeiten

7 Zusammenfassung

Als Beitrag zur Strukturchemie der Diquecksilber(I)-Addukte mit O- und N-Donatoren konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit drei Kristallstrukturen röntgenographisch bestimmt und diskutiert werden. Die Verbindungen $\text{Hg}_2(\text{p-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2$, $\text{Hg}_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2$ und $\text{Hg}_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden in einkristalliner Form durch Anwendung einer diffusionskontrollierten Kristallisationsmethode an dünnen Membranen erhalten.

In den untersuchten Verbindungen ist als strukturbestimmendes Element die nahezu lineare, kovalente N-Hg-Hg-N-Baueinheit mit identischer Geometrie zu erkennen. Durch die alternierende Anordnung der SO_3^- - und NH_2 -Gruppen der Liganden, mit formal negativer und positiver Ladung, entsteht eine optimale elektrostatische Dipol-Dipol-Wechselwirkung und ein ausgeprägtes Netz von Wasserstoffbrückenbindungen. Gleichzeitig wird durch koordinative Hg-O-Kontakte eine Verknüpfung der Baueinheiten zur Blattstruktur in $\text{Hg}_2(\text{p-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2$ und $\text{Hg}_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sowie zur Kettenstruktur in $\text{Hg}_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2$ ermöglicht.

Die geringere Dichte von $\text{Hg}_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verglichen mit $\text{Hg}_2(\text{p-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2$ - bedingt durch größere sterische Hinderung des Liganden - läßt den Einbau von Kristallwasser zur Erhöhung der stabilisierenden Wechselwirkungen innerhalb des Kristalls plausibel werden.

Die Verbindung $\text{Hg}_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2$ gleicht diese sterische Hinderung durch eine wesentlich geordnetere Struktur aus. Beobachtungen bei der Präparation und röntgenographische Ergebnisse lassen in $\text{Hg}_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ das kinetisch kontrollierte Produkt, in $\text{Hg}_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2$ das thermodynamisch kontrollierte Produkt erkennen. Eine Umwandlung der Verbindung $\text{Hg}_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in $\text{Hg}_2(\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2$ ist auf Grund der gezeigten Strukturverwandschaft beider Gitter wahrscheinlich.

Die Kristallstruktur der Verbindung $\text{Hg}_2(\text{o-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2$ konnte wegen zu großer mechanischer Instabilität der Einkristalle nicht ermittelt werden. Spektrometrische Ergebnisse deuten ebenfalls auf eine kovalente N-Hg-Hg-N-Baueinheit bei verstärkter Hg-O-Wechselwirkung hin.

Der aus geometrischen Erwägungen geeignet scheinende Ligand 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-(8.8.8)-hexacosan läßt sich wegen zu hoher Basizität bzw. zu großer Bildungskonstante des Hg(II)-Komplexes nicht zu einem Diquecksilber(I)-Addukt umsetzen.

Bisher sind Kristallstrukturanalysen nur von Diquecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen publiziert, in denen immer ein heterozyklischer Stickstoff des Liganden den kovalenten Bindungspartner darstellt. Im Gegensatz dazu wurden in der vorliegenden Arbeit primäre, substituierte aromatische Amine erfolgreich umgesetzt. Die dabei erhal-

tenen Verbindungen reihen sich ausnahmslos in die Gruppe der nahezu linearen L-Hg-Hg-L-Spezies mit zu postulieren-der sp-Hybridisierung ein. Die koordinativen Hg-O-Kontakte üben weder durch ihre Zahl noch durch ihre geometrische Anordnung einen erkennbar systematischen Einfluß auf die Hg-Hg- und die Hg-N-Bindungen aus. Die in allen bis jetzt untersuchten Strukturen auftretenden Hg-O-Kontakte dürften hinsichtlich Zahl und Anordnung von den Stabilitätskriterien der Gesamtstruktur bestimmt werden. Weitere Strukturanalysen geeigneter Systeme sind zur Absicherung dieses Ergebnisses notwendig.

8 Literaturverzeichnis

1. B.LINDH,
Acta Chem. Scand. 21, 2743 (1967).
2. E.DORM und B.LINDH,
Acta Chem. Scand. 21, 1661 (1967).
3. R.C.ELDER, J.HALPERN und J.S.POND,
J. Am. Chem. Soc. 89, 6877 (1967).
4. K.BRODERSEN und L.KUNKEL,
Chem. Ber. 91, 2698 (1958).
5. D.GRDENIC,
Quart. Rev. 19, 303 (1965).
6. K.BRODERSEN,
Comments Inorg. Chem. 1, 207 (1981).
7. K.BRODERSEN und H.U.HUMMEL,
Comprehensive Coordination Chemistry Vol.4, Chapter 56,
Pergamon Press, Oxford, im Druck.
8. K.BRODERSEN, J.HOFFMANN und R.ERDMANN,
Z. Anorg. Allg. Chem. 482, 217 (1981).
9. C.G.DAVIES, P.A.W.DEAN, R.J.GILLESPIE und P.K.UMMAT,
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1971, 782.
10. N.D.MIRO et al.,
J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 1351 (1978).
11. C.A.GHILARDI, S.MIDOLLINI und S.MONETTI,
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1981, 865.
12. G.JOHANSSON,
Acta Chem Scand. 20, 553 (1966).
13. D.GRDENIC, M.SIKIRICA und I.VICKOVIC,
Acta Cryst. B31, 2174 (1975).

14. E.DORM,
Acta Chem. Scand. 25, 1655 (1971).
15. E.DORM,
Acta Chem. Scand. 21, 2834 (1967).
16. B.A.NILSSON,
Z. Kristallogr. 141, 321 (1975).
17. M.SIKIRICA und D.GRDENIC,
Acta Cryst. B30, 144 (1974).
18. B.KAMENAR und A.KAITNER,
Acta Cryst. B29, 1666 (1973).
19. E.DORM,
Acta Chem. Scand. 23, 1607 (1969).
20. A.DURIF et al.,
J. Solid State Chem. 24, 101 (1978).
21. K.BRODERSEN, G.LIEHR, G.SCHOTTNER und D.PROCHASKA,
Z. Anorg. Allg. Chem., 1984, im Druck.
22. K.H.TAN und M.J.TAYLOR,
Aust. J. Chem. 31, 2601 (1978).
23. H.G.DENHAM und C.V.FIFE,
J. Chem. Soc. 1933, 1416.
24. R.EDER,
Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg, 1978.
25. D.L.KEPERT, D.TAYLOR und A.H.WHITE,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 392.
26. D.L.KEPERT, D.TAYLOR und A.H.WHITE,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1658.
27. K.H.TAN und M.J.TAYLOR,
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 16, 337 (1980).
28. K.BRODERSEN und R.EDER,
Chem. Ber. 110, 2392 (1977).

29. R.A.POTTS und A.L.ALLRED,
Inorg. Chem. 5, 1066 (1966).
30. J.P.PICARD, G.BAUD, J.P.BESSE und R.CHEVALIER,
Acta Cryst. B38, 2242 (1982).
31. K.BRODERSEN und L.KUNKEL,
Z. Anorg. Allg. Chem. 298, 34 (1959).
32. D.BREITINGER, K.BRODERSEN und J.LIMMER,
Chem. Ber. 103, 2388 (1970).
33. W.MADELUNG und E.KERN,
Liebigs Ann. 427, 16 (1922).
34. K.HUTTNER und S.KNAPPE,
Z. Anorg. Allg. Chem. 190, 27 (1930).
35. D.TAYLOR,
Aust. J. Chem. 29, 723 (1976).
36. D.L.KEPERT, D.TAYLOR und A.H.WHITE,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 893.
37. K.BRODERSEN, R.DÖLLING und G.LIEHR,
Z. Anorg. Allg. Chem. 464, 17 (1980).
38. D.L.KEPERT, D.TAYLOR und A.H.WHITE,
Inorg. Chem. 11, 1639 (1972).
39. K.BRODERSEN, R.DÖLLING und G.LIEHR,
Chem. Ber. 111, 3354 (1978).
40. K.BRODERSEN, N.HACKE und G.LIEHR,
Z. Anorg. Allg. Chem. 414, 1 (1975).
41. J.C.DEWAN, D.L.KEPERT und A.H.WHITE,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 490.
42. D.TAYLOR,
Aust. J. Chem. 30, 2647 (1977).
43. N.HACKE,
Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg, 1974.

44. K.BRODERSEN, N.HACKE und G.LIEHR,
Z. Anorg. Allg. Chem. 409, 1 (1974).
45. K.BRODERSEN und N.HACKE,
Chem. Ber. 107, 3260 (1974).
46. K.BRODERSEN, R.EDER und H.MENNE,
Chem. Ber. 109, 2762 (1976).
47. K.H.TAN und M.J.TAYLOR,
Aust. J. Chem. 33, 1753 (1980).
48. R.SCHNEEWEISS,
Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg, 1980.
49. G.ANDEREGG,
Helv. Chim. Acta 42, 344 (1959).
50. D.D.PERRIN,
"Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous
Solutions", Butterworth, London 1965.
51. R.F.EVANS und H.C.BROWN,
J. Org. Chem. 17, 3127 (1962).
52. A.FISCHER, W.J.GALLOWAY und J.VAUGHAN,
J. Chem. Soc. 1964, 3591.
53. K.BRODERSEN, G.LIEHR und W.RÖLZ,
Chem. Ber. 108, 3243 (1975).
54. K.BRODERSEN, G.LIEHR und W.RÖLZ,
Z. Anorg. Allg. Chem. 428, 166 (1977).
55. K.BRODERSEN, W.RÖLZ, G.JORDAN, R.GERBETH und J.ELLERMANN,
Chem. Ber. 111, 132 (1978).
56. K.BRODERSEN und G.JORDAN,
Chem. Ber. 111, 1221 (1978).
57. P.A.W.DEAN und D.G.IBBOTT,
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 11, 119 (1975).

58. P.A.W.DEAN und D.G.IBBOTT,
Can. J. Chem. 54, 177 (1976).
59. K.BRODERSEN, G.LIEHR und M.ROSENTHAL,
Chem. Ber. 110, 3291 (1977).
60. K.BRODERSEN, G.LIEHR und M.ROSENTHAL,
Z. Naturforsch. 33b, 1227 (1978).
61. E.DORM,
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1971, 466.
62. E.DORM,
Chem. Comm. Univ. Stockholm 3, 24 (1970).
63. L.PAULING,
Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie,
Weinheim 1964.
64. R.G.PEARSON,
J. Am. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).
65. D.GRDENIC,
Struct. Stud. Mol. Biol. Interest, Clarendon Press
Oxford, 207 (1981).
66. C.E.COFFEY, L.LEWIS und R.S.NYHOLM,
J. Chem. Soc. 1964, 1741.
67. W.R.MASON,
Inorg. Chem. 22, 147 (1983).
68. J.D.DUNITZ und L.E.ORGEL,
Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 2, 1 (1960).
69. R.S.NYHOLM,
Proc. Chem. Soc. 1961, 273.
70. D.A.KLEIER und W.R.WADT,
J. Am. Chem. Soc. 102, 6909 (1980).
71. G.SCHOTTNER,
private Mitteilung.

72. D.L.KEPERT und D.TAYLOR,
Aust. J. Chem. 27, 1199 (1974).
73. STABILITY CONSTANTS OF METAL ION COMPLEXES,
Chem. Soc. Publ. No. 17, London 1964.
74. T.H.WIRTH und N.DAVIDSON,
J. Am. Chem. Soc. 86, 4314 (1964).
75. I.SANEMASA und T.HIRATA,
Bull. Chem. Soc. Jap. 50, 3255 (1977).
76. S.R.HALL und E.N.MASLEN,
Acta Cryst. 18, 301 (1965).
77. S.R.HALL und E.N.MASLEN,
Acta Cryst. 22, 216 (1967).
78. A.I.M.RAE und E.N.MASLEN,
Acta Cryst. 15, 1285 (1962).
79. BEILSTEIN,
Handbuch der Organischen Chemie, 4.Aufl. Band E2XIV,
S.429.
80. P.J.CONN und D.F.SWINEHART,
J. Phys. Chem. 69, 2653 (1965).
81. F.ARNAND-NEU, B.SPIESS und M.J.SCHWING-WEILL,
J. Chem. Research 1982, 10.
82. B.METZ,D.MORAS und R.WEISS,
J. Chem. Soc. Perkin Trans.II 1976, 423.
83. D.MORAS, B.METZ und R.WEISS,
Acta Cryst. 29, 383 (1973).
84. J.M.LEHN,
Structure and Bonding 16, 1 (1973).
85. R.ERDMANN,
private Mitteilung.

86. R.D.MC COY und D.F.SWINEHART,
J. Am. Chem. Soc. 76, 4708 (1954).
87. W.D.GRAN,
Diplomarbeit Univ. Erlangen-Nürnberg, 1974.
88. L.GANGULY, C.I.JOSE und A.B.BISWAS,
Spectrochim. Acta 24A, 215 (1968).
89. L.GANGULY, C.I.JOSI und A.B.BISWAS,
Ind. J. Chem. 7, 290 (1969).
90. A.VINCIGUERRA, F.J.PLAVIDAL et al.,
J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 1061 (1969).
91. L.J.BELLAMY,
The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen 1959.
92. W.H.EVANS,
Spectrochim. Acta 30A, 543 (1974).
93. S.YARIV,
Spectrochim. Acta 31A, 1549 (1975).
94. INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY,
Kynoch Press, Birmingham 1972.
95. G.M.SHELDRIK,
SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination,
University of Cambridge.
96. L.N.KULESHOVA und P.M.ZORKII,
Acta Cryst. 37B, 1363 (1981).
97. J.HOFFMANN,
Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg, 1979.
98. H.SCHNEIDER, S.RAUH und S.PETRUCCI,
J. Phys. Chem. 85, 2287 (1981).
99. C.K.JOHNSON,
Technical Information Report, Oak Ridge, National
Laboratory 3794, 1965.

100. R.DÖLLING,
Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg, 1979.
101. R.J.BERTINO, G.B.DEACON und J.M.MILLER,
Aust. J. Chem. 31, 527 (1978).
102. C.L.RASTON, B.W.SKELTON und A.H.WHITE,
Aust. J. Chem. 31, 537 (1978).
103. E.NEWBERY,
Trans. Electrochem. Soc. 69, 611 (1936).
104. H.LUX,
Praktikum der Quant. Anorg. Analyse, 6.Aufl.,
München 1970.
105. A.SIMON,
J. Appl. Cryst. 3, 11 (1970).
106. W.H.BAUR und G.WENNINGER,
Department of Geological Science, University of
Illinois, Chicago 1969.
107. O.LINDQUIST und F.WENGELEIN,
Ark. Kemi 28, 179 (1967).
108. K.YVON, W.JEITSCHKO und E.PARTHE,
J. Appl. Cryst. 10, 73 (1977).
109. J.HORNSTRA und B.STUBBE,
Processing of Paper Tape Output of Single-Crystal
Diffractometer PW 1100, Philips N.V., Eindhoven 1972.
110. G.LIEHR,
private Mitteilung.

Lebenslauf

Reinhard Herbert Hans Beck

06.01.1955 geboren in Marktleuthen

24.07.1982 Heirat

Eltern

Willi Beck, kaufm. Angestellter und

Hedwig Beck, geborene Gulden

Ausbildung

1961 - 1966 Volksschule in Kaiserhammer

1966 - 1975 Gymnasium Selb

20.06.1975 Abitur

WS 1975/76 - WS 1981/82 Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

05.07.1978 Diplom-Chemiker-Vorprüfung

31.03.1982 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

seit 01.04.1982 Anfertigung der Dissertation

Tätigkeiten an Instituten der Univ. Erlg.-Nbg.

15.10.1979 - 30.06.1980 studentische Hilfskraft am
Institut f. Technische Chemie I

01.06.1981 - 31.05.1982 studentische/wissenschaftliche Hilfskraft am Institut f. Anorg. Chem. I

seit 01.06.1982 wissenschaftlicher Mitarbeiter

